Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ **W. KOCH** **H. LUTHER** **H. SPECKER**

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

165. BAND, 2. HEFT

MIT 14 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 16. DEZEMBER 1958)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 165 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Singh, E. J., and A. K. Dey, Chromatographic Study of Anionic Complexes. Part II. Metal Tartrate Complexes 81

Szekeres, L., und E. Bakács-Polgár, Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander 85

Lassner, E., R Scharf und P. L. Reiser, Zur komplexometrischen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Eisen in Wolframlegierungen 88

Saxena, R. S., and C. S. Bhatnagar, Potentiometric Studies on Bismuth Ferrocyanide and the Determination of Bismuth. With 4 Figures in the Text 95

Majumdar, A. K., and M. M. Chakrabartty, Bismuthiol I as an Analytical Reagent. Estimation of Bismuth and Palladium 100

Yamaguchi, Sh., Magnetische Analyse des in Nickeloxyd eingeschlossenen Nickels durch Elektronenbeugung. Mit 5 Textabbildungen 105

Jureček, M., M. Souček, J. Churáček und F. Renger, Identifizierung der höheren n-Alkylgruppen in alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit Chromsäure. Mit 3 Textabbildungen 109

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

From the Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Chromatographic Study of Anionic Complexes*

Part II

Metal Tartrate Complexes

By
ERIC JOHN SINGH and ARUN K. DEY

(Eingegangen am 9. Juni 1958)

In previous papers[5,6] we have studied the diffusion of oxalate complexes containing varying proportions of metal and oxalate ions through filter paper strips. We have mentioned that in the work of previous workers like LEDERER[2], POLLARD et al.[3,4] they studied the complexing property by adding the complexing agent either in the solvent or by impregnating the filter paper with the reagent. These experiments create conditions where only the effect of an excess of the complexing agent may be seen. No particular attention seems to have been paid to the variation of diffusion on the concentration of the complexing agent added to a metal salt solution. In this paper we have studied the diffusion of tartrate complexes of Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} and Cd^{2+} using 50% and 60% ethanol as solvents.

Experimental

Standard solutions of 0.1 M $CuSO_4$, $NiSO_4$, $CoSO_4$ and $CdCl_2$ (BDH AR chemicals) were prepared. The solution of sodium tartrate of strength M, was prepared using BDH AR grade material. Mixtures containing a constant volume of the metal with varying proportions of sodium tartrate were prepared. Ascending filter paper strip method was used as described by GAGE, DOUGLASS and WENDER[1]. Whatman filter paper no. 1 was used. 50% and 60% ethanol were used as solvents. The experiments were performed at a room temperature of 21° C and the time allowed was 90 min.

Copper Tartrate Complex

In case of copper tartrate complexes precipitation occurs with lower concentrations but after the addition of 10 equivalents of tartrate no precipitate is obtained. It may be noted from the observations recorded in Table 1 that the R_f value decreases by increasing the concentration of ethanol, the R_f value in 60% alcohol being less than with 50% alcohol.

In 50% ethanol, it may be seen that by the addition of tartrate the R_f value decreases in the beginning with increasing concentrations of

* Part I: See Z. analyt. Chem. **159**, 332 (1957/58).

tartrate, but by further increasing the concentrations of tartrate, the R_f value increases and finally it becomes constant, i.e. the R_f value attains constancy with excess of tartrate. After the addition of 2.4 equivalents of tartrate the R_f value attained constancy and no tailing is observed in chromatograms. In case of 60% ethanol the R_f value does not change with small additions of tartrate, but on increasing its concentration, the R_f value begins to diminish. The chromatograms were developed with dilute solution of potassium ferrocyanide.

Table 1. *Final Concentration of $CuSO_4 = 0.05$ M*

No.	Ratio Cu^{2+}: $tart^{2-}$	R_f Values	
		50% ethanol	60% ethanol
1	1 : 0	0.76	0.40
2	1 : 0.2	0.75	0.40
3	1 : 0.4	0.75	0.40
4	1 : 0.6	0.70	0.40
5	1 : 0.8	0.63	0.40
6	1 : 1.0	0.64	0.40
7	1 : 1.2	0.64	0.40
8	1 : 1.4	0.66	0.40
9	1 : 1.6	0.67	0.39
10	1 : 1.8	0.70	0.39
11	1 : 2.0	0.74	0.38
12	1 : 2.4	0.75	0.36
13	1 : 2.8	0.75	0.36
14	1 : 3.0	0.75	0.35
15	1 : 3.4	0.75	0.35
16	1 : 4.0	0.75	0.35
17	1 : 5	0.75	0.35
18	1 : 10	0.75	0.32
19	1 : 12	0.75	0.29

Table 2. *Final Concentration of $NiSO_4 = 0.05$ M*

No.	Ratio Ni^{2+}: $tart^{2-}$	R_f Values	
		50% ethanol	60% ethanol
1	1 : 0	0.80	0.45
2	1 : 0.2	0.79	0.45
3	1 : 0.4	0.78	0.45
4	1 : 0.6	0.78	0.45
5	1 : 0.8	0.78	0.45
6	1 : 1.0	0.76	0.44
7	1 : 1.2	0.75	0.43
8	1 : 1.4	0.74	0.43
9	1 : 1.6	0.74	0.43
10	1 : 1.8	0.76	0.42
11	1 : 2.0	0.76	0.42
12	1 : 2.4	0.76	0.40
13	1 : 2.8	0.76	0.39
14	1 : 3.2	0.76	0.37
15	1 : 3.6	0.76	0.36
16	1 : 4.0	0.76	0 36
17	1 : 10	0.76	0.32
18	1 : 16	0.76	0.23
19	1 : 20	0.76	0.23

Nickel Tartrate Complex

Several sets of experiments were conducted using 50% and 60% ethanol. In these complexes no precipitation occurs. Tailings occur in chromatograms, but no tailing occurs in the chromatograms with 1.8 equivalents of the complexing agent when R_f values attain constancy. The chromatograms were developed by using dimethylglyoxime as indicator.

In 50% ethanol, it is noted that by the addition of tartrate the R_f value decreases constantly in the beginning with increasing concentration of tartrate. With further increasing of tartrate the R_f value

increases and becomes constant. With 60% ethanol the results are similar as in the case of copper tartrate complex (see Table 2).

Cobalt Tartrate Complex

In case of cobalt tartrate complexes no precipitation occurs. Tailing in chromatograms is observed up to 4.8 equivalents of tartrate and with higher concentration of tartrate the tailing vanishes. H_2S water is used for developing the chromatograms.

In 50% ethanol it is noted that the R_f value decreases with the addition of tartrate and then gradually increases with high concentrations of the same. The R_f value has a tendency to become constant with higher concentration of tartrate. With 60% ethanol the results are similar to those of copper tartrate complex (see Table 3).

Table 3. *Final Concentration of $CoSO_4 = 0.025$ M*

No.	Ratio Co^{2+}: $tart^{2-}$	R_f Values	
		50% ethanol	60% ethanol
1	1 : 0	0.78	0.67
2	1 : 0.4	0.76	0.66
3	1 : 0.8	0.75	0.66
4	1 : 1.2	0.75	0.60
5	1 : 1.6	0.77	0.54
6	1 : 2.0	0.77	0.52
7	1 : 2.4	0.78	0.50
8	1 : 2.8	0.79	0.49
9	1 : 3.2	0.79	0.48
10	1 : 3.6	0.79	0.46
11	1 : 4.0	0.79	0.45
12	1 : 4.8	0.79	0.44
13	1 : 5.6	0.79	0.40
14	1 : 6.4	0.79	0.40
15	1 : 8.0	0.79	0.40
16	1 : 12.0	0.79	0.32
17	1 : 16.0	0.79	0.27
18	1 : 20.0	0.79	0.27
19	1 : 40.0	0.79	0.23

Cadmium Tartrate Complex

No precipitate is obtained in cadmium tartrate complexes. Very light turbidity is obtained after keeping for 24 hours. Tailing in chromatograms is observed upto 4 equivalents of tartrate, but with higher concentrations of tartrate, the tailing does not occur in the chromatograms. The chromatograms were developed by H_2S water.

In 50% ethanol it may be noted from the obser-

Table 4. *Final Concentration of $CdCl_2 = 0.05$ M*

No.	Ratio Cd^{2+}: $tart^{2-}$	R_f Values	
		50% ethanol	60% ethanol
1	1 : 0	0.84	0.75
2	1 : 0.2	0.83	0.75
3	1 : 0.4	0.82	0.75
4	1 : 0.6	0.81	0.75
5	1 : 0.8	0.80	0.75
6	1 : 1.0	0.80	0.75
7	1 : 1.2	0.79	0.75
8	1 : 1.4	0.60	0.75
9	1 : 1.6	0.46	0.74
10	1 : 1.8	0.46	0.70
11	1 : 2.0	0.46	0
12	1 : 2.4	0.44	0
13	1 : 2.8	0.44	0
14	1 : 3.2	0.42	0
15	1 : 4.0	0.40	0
16	1 : 5.2	0.39	0
17	1 : 8.0	0.39	0
18	1 : 16.0	0.39	0
19	1 : 20.0	0.39	0

vations recorded in Table 4 that by the addition of tartrate the R_f value decreases constantly by increasing its concentration. Finally it become constant. No tailing occurs in chromatograms when the R_f values become constant. With very high concentration of tartrate most of the ions do not move at all.

In case of 60% ethanol it is noted that by a slight addition of tartrate the R_f value does not change and by increasing the concentration of the same the R_f value very slightly decreases and finally becomes zero. With 2 equivalents of tartrate the R_f value becomes zero.

Summary

The diffusion of tartrate complexes of Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} and Cd^{2+} through filter paper strips has been examined using 50% and 60% ethanol as solvents. The R_f values are higher when 50% ethanol is used. When 50% ethanol is used, it is noted in the case of Cu^{2+}, Co^{2+} and Ni^{2+} that the R_f values decrease with the addition of tartrate in the beginning. Then the value increases and finally becomes constant. In case of Cd^{2+} the R_f value decreases by the addition of tartrate. In 60% ethanol the R_f value does not change by small additions of tartrate but decreases with higher concentration of the complexing agent. In case of Cd^{2+} the R_f value becomes zero by increasing the concentration of tartrate.

References

[1] Gage, Th. B., C. D. Douglass and S. H. Wender: J. chem. Educat. **27**, 159 (1950). — [2] Lederer, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 350 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **151**, 448 (1956). — [3] Pollard, F. H., I. I. M. Elbeih and J. F. W. McOmie, Discuss. Faraday Soc. **7**, 183 (1949). — [4] Pollard, F. H., J. F. W. McOmie and I. I. M. Elbeih: J. chem. Soc. (London) **1951**, 470; cf. Z. analyt. Chem. **136**, 279 (1952). — [5] Singh, E. J., and A. K. Dey: Z. analyt. Chem. **159**, 332 (1957/58). — [6] Singh, E. J., and A. K. Dey: J. chromatography (1958). In press.

Dr. A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Landwirtschaftlichen Universität und dem chemischen Institut der Veterinärwissenschaftlichen Hochschule Budapest

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Alkalicarbonaten und Alkalihydrogencarbonaten nebeneinander

Von
L. Szekeres und E. Bakács-Polgár

(Eingegangen am 3. März 1958)

Vor kurzem[1] haben wir auf die Möglichkeit einer Bestimmung von Hydrogencarbonat und Carbonat nebeneinander hingewiesen, die darin besteht, daß man die zu untersuchende Lösung mit Alkohol vermischt und das vorhandene Carbonat durch Titration mit Bariumchloridlösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator erfaßt. Der Hydrogencarbonatgehalt wird gefunden, indem man zur austitrierten Lösung eine gemessene Menge der Bariumchloridlösung im Überschuß zufügt, 2—3 min im Sieden hält und dann den noch in Lösung befindlichen Bariumchloridrest mit Na_2CO_3-Lösung zurücktitriert. Nach der Zersetzungsgleichung: $2\ HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O + CO_2$ fällen 2 Mole Hydrogencarbonat 1 Mol Bariumchlorid.

Die genauere Untersuchung des skizzierten Verfahrens, die wir jetzt durchgeführt haben, zeigt folgendes:

Bei der Titration von hydrogencarbonatfreier Na_2CO_3-Lösung mit Bariumchloridlösung in wäßrig-alkoholischem Medium ist die Farbänderung des Phenolphthaleinindicators gut sichtbar. Die Schärfe der Endpunktsbestimmung wird auch durch die Anwesenheit von Hydrogencarbonationen nicht merklich gestört, wenn deren Konzentration im Verhältnis zu der der Carbonationen nicht zu hoch ist. Man erhält noch sichere und genaue Resultate in Lösungen, die auf 1 Mol Carbonation 0,5 Mol Hydrogencarbonation enthalten. In verdünnten Lösungen ist sogar 1 Mol Hydrogencarbonat auf 1 Mol Carbonat zulässig. Darüber hinaus ist keine verläßliche Titration des Carbonats mehr möglich. Für HCO_3^--reiche Lösungen empfehlen wir unser früher beschriebenes Verfahren[1].

Die Verwendung von Alkohol bei den Messungen ist erforderlich, weil in Abwesenheit von Alkohol der Phenolphthaleinindicator durch Hydrogencarbonat rot gefärbt wird. Wir versuchten zunächst, die Hydrolyse des Natriumhydrogencarbonats mit Natriumchlorid zurückzudrängen, erhielten aber keine befriedigenden Ergebnisse, weil die Farbänderung des Phenolphthaleins in Anwesenheit von Natriumchlorid nicht gut

wahrnehmbar war. Als erfolglos erwies sich auch ein Versuch, bei dem das Hydrogencarbonat nach Titration der Lösung mit Bariumchloridmaßlösung durch Kochen in Carbonat übergeführt und durch Weitertitration mit der $BaCl_2$-Lösung bestimmt werden sollte.

Nach unseren Erfahrungen sind nur frisch hergestellte Na_2CO_3-Lösungen frei von Hydrogencarbonat. Beim Stehen nehmen sie aus der Luft allmählich CO_2 auf. Der so entstandene Hydrogencarbonatgehalt kann nach unserem Verfahren leicht und genau ermittelt werden. Lösungen von Hydrogencarbonat neigen umgekehrt zur Abgabe von CO_2, so daß sie meist ein wenig Carbonat enthalten.

Auf Grund der durchgeführten Versuche empfehlen wir folgende *Arbeitsvorschrift für die Bestimmung von Carbonat- und Hydrogencarbonation nebeneinander:*

Man löst eine etwa 0,10 g Na_2CO_3 entsprechende Menge der Probe in 10—15 ml ausgekochtem und abgekühlten destilliertem Wasser und versetzt mit soviel Alkohol, daß die Lösung etwa 20—30%ig daran ist (3—4 ml). Dann gibt man 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung zu und titriert die Carbonationen mit 0,1 m Bariumchloridmaßlösung bis zur Entfärbung. Zur Bestimmung der Hydrogencarbonationen versetzt man die austitrierte Lösung mit weiteren 5—10 ml 0,1 m Bariumchloridmaßlösung und hält die Lösung 2—3 min im Kochen. Nach dem Abkühlen fügt man noch 5—6 ml Alkohol hinzu und titriert das überschüssige Bariumchlorid mit 0,1 m Natriumcarbonatmaßlösung auf Hellrosa zurück.

Der etwa vorhandene Hydrogencarbonatgehalt der Natriumcarbonatmaßlösung soll stets in einer Blindprobe ermittelt werden.

Versuche

Titration von Natriumcarbonatlösungen. Durch genaue Einwaage von chem. reinem Natriumcarbonat wurden 0,1 m Lösungen hergestellt und teils unmittelbar nach der Bereitung, teils nach längerem Stehen unter Verwendung der obigen Arbeitsvorschrift untersucht. Das zum Lösen des Carbonats benutzte Wasser war durch Auskochen CO_2-frei gemacht. Tab. 1 zeigt, daß nur die frisch bereitete Na_2CO_3-Lösung HCO_3^--frei war. Die ältere Lösung enthielt eine 0,68 ml 0,1 m Lösung entsprechende Menge Hydrogencarbonat.

Titration von Kaliumhydrogencarbonatlösung. Man versetzt die Lösung mit Bariumchloridmaßlösung in Anwesenheit von Alkohol, kocht die Mischung und titriert den Bariumchloridüberschuß mit frisch hergestellter Natriumcarbonatmaßlösung gegen Phenolphthalein zurück. Tab. 2 läßt erkennen, daß die $KHCO_3$-Lösung etwa 1% K_2CO_3 neben 99% $KHCO_3$ enthielt (vgl. auch [1]).

Titration von Na_2CO_3—$KHCO_3$-Gemischen. Zur Herstellung der Gemische dienten die vorstehend untersuchten frisch hergestellten Lösungen von Na_2CO_3 und $KHCO_3$. Wie man aus Tab. 3 entnehmen kann, entsprechen die Verbrauche an den Maßflüssigkeiten innerhalb sehr enger Fehlergrenzen den Sollverbrauchen.

Tabelle 1. *Titration von je 10 ml 0,1 m $NaCO_3$-Lösung*

Angewandt 10 ml 0,1 m Natriumcarbonatlösung	Zur CO_3^{2-}-Best. verbrauchte 0,1 m $BaCl_2$-Lösung ml	HCO_3^--Bestimmung: Zugesetzter Überschuß an 0,1 m $BaCl_2$-Lösung ml	HCO_3^--Bestimmung: Verbrauch an 0,1 ml Na_2CO_3-Lösung zur Rücktitration ml	HCO_3^--Bestimmung: Differenz ml
frisch hergestellte Lösung	9,95	5,00	5,00	0
	9,96	5,00	5,00	0
	9,98	5,00	5,03	− 0,03
	9,96	5,00	5,05	− 0,05
ältere Lösung	10,05	5,00	4,35	+ 0,65
	10,02	5,00	4,30	+ 0,70
	10,03	5,00	4,28	+ 0,72
	10,02	5,00	4,35	+ 0,65

Tabelle 2. *Titration von 0,2 n $KHCO_3$-Lösung*

Angewandte 0,2 n $KHCO_3$-Lösung ml	Zugesetzt 0,1 m $BaCl_2$-Lösung ml	Zur Rücktitration verbraucht 0,1 m Na_2CO_3-Lösung ml	Differenz ml: Einzelwerte	Differenz ml: Mittel
3,00	10,00	7,00	3,00	2,97
3,00	10,00	7,00	3,00	
3,00	10,00	7,05	2,95	
3,00	10,00	7,05	2,95	
5,00	10,00	5,05	4,95	4,96
5,00	10,00	5,05	4,95	
5,00	10,00	5,05	4,95	
5,00	10,00	5,00	5,00	

Tabelle 3. *Titration von Na_2CO_3 — $KHCO_3$-Gemischen*

Angewandt: 0,1 m Na_2CO_3-Lösung ml	Angewandt: 0,1 n $KHCO_3$-Lösung ml	CO_3^{2-}-Bestimmung: Verbraucht 0,1 m $BaCl_2$-Lösung ml	CO_3^{2-}-Bestimmung: Sollwert lt. Tab. 1 ml	HCO_3^--Bestimmung: Zugesetzter Überschuß an 0,1 m $BaCl_2$-Lösung ml	HCO_3^--Bestimmung: Zur Rücktitration verbraucht 0,1 m Na_2CO_3- ml	Differenz: gefunden ml	Differenz: Sollwert lt. Tab. 2 ml
10,00	3,00	9,95	9,96	10,00	7,05	2,95	2,97
10,00	3,00	9,96		10,00	7,05	2,95	
10,00	3,00	9,95		10,00	6,98	3,02	
10,00	3,00	9,98		10,00	7,00	3,00	
10,00	5,00	9,96		10,00	5,00	5,00	4,96
10,00	5,00	9,98		10,00	5,05	4,95	
10,00	5,00	9,95		10,00	5,05	4,95	
10,00	5,00	9,95		10,00	5,05	4,95	

Zusammenfassung

Gemische von Alkalicarbonat-Alkalihydrogencarbonat können analysiert werden, indem man den zu untersuchenden Lösungen Alkohol zusetzt und das Carbonat mit einer Bariumchlorid-Maßlösung — in Anwesenheit von Phenalphthalein als Indicator — titriert. Dann wird eine bestimmte Menge Bariumchlorid-Maßlösung im Überschuß hinzugefügt und die Lösung gekocht. Dabei zersetzen sich die Hydrogencarbonate und die entstandenen Carbonate scheiden sich in Form von Bariumcarbonat aus. Das Gemisch wird abgekühlt und das überschüssige Bariumchlorid mit Natriumcarbonat-Maßlösung zurücktitriert. Der Titer der Natriumcarbonat-Maßlösung wird mit einer Bariumchlorid-Maßlösung bestimmt.

Literatur

[1] Szekeres, L., u. E. Bakács-Polgár: diese Z. **159**, 414 (1957/58).

Prof. Dr. L. Szekeres, Budapest VII., Peterdy-utca 12
Frau Dr. E. Bakács-Polgár, Budapest XII., Gaál József utca 28/a

---

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt
der Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

Zur komplexometrischen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Eisen in Wolframlegierungen

Von
E. Lassner, R. Scharf und P. L. Reiser

(Eingegangen am 19. September 1958)

Legierungen bzw. Pseudolegierungen des Wolframs mit Kupfer, Nickel und Eisen werden heute als Werkstoffe hoher Dichte, ferner in der Elektroindustrie und als strahlenabschirmendes Material viel verwendet. Aus der dringenden Notwendigkeit die Elemente Kupfer, Nickel und Eisen in oben genannten Legierungen schnell, exakt und ohne Trennungen zu bestimmen, ist der Plan zur vorliegenden Arbeit entstanden.

Die meisten der zur Zeit gebräuchlichen Analysenmethoden verlangen die Abtrennung der zu bestimmenden Elemente vom Wolfram und sind aus diesem Grunde zeitraubend und umständlich.

Wir haben nun versucht, aus einer Reihe von bereits bekannten und erprobten komplexometrischen Verfahren mit einigen Abänderungen die für das vorliegende Problem geeignetsten auszuwählen.

Zur komplexometrischen Bestimmung des Kupfers und Nickels nebeneinander sind zur Zeit drei wesentlich verschiedene Methoden bekannt.

H. Flaschka u. R. Püschel[6] verwenden als Indicator Brenzcatechinviolett[9]. In einem aliquoten Teil der Probe wird die Summe Kupfer und Nickel bestimmt. In einem zweiten wird das Nickel nach Zugabe eines ÄDTA-Überschusses und Abkühlen der Lösung auf 0° C im ÄDTA-Komplex „eingefroren". Durch Rücktitrieren mit Wismutlösung wird nun nur die überschüssige und die dem Kupfer entsprechende ÄDTA-Menge erfaßt.

Das Prinzip einer kürzlich von K. L. Cheng[2] veröffentlichten Methode ist kurz folgendes: In einem aliquoten Teil der zu untersuchenden Lösung bestimmt man wieder die Summe Kupfer und Nickel unter Verwendung von PAN[3] [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol] als Indicator. In dem zweiten Teil der Lösung wird das Kupfer durch Zusatz von Thiosulfation maskiert und das Nickel direkt gegen PAN-Indicator titriert.

Auf die Möglichkeit der Kupfermaskierung bei komplexometrischen Titrationen in schwach saurem Medium wurde bereits früher von K. L. Cheng[1] hingewiesen.

Eine dritte Methode zur Bestimmung von Nickel neben Kupfer wird von J. Kinnunen u. B. Wennerstrand[7] mitgeteilt: Das Kupfer wird hierbei mit Thioharnstoff maskiert. Sodann setzt man ÄDTA im Überschuß zu und titriert mit Thoriumlösung und Xylenolorange als Indicator zurück.

Auf das vorliegende Problem, nämlich die Bestimmung neben Wolfram und Eisen durchzuführen, ist nur die zweite Methode anwendbar. Methode 1 scheidet aus, da bei der Rücktitration mit Wismutlösung Wismutwolframat ausfallen würde. Außerdem reagiert Brenzcatechinviolett auch mit Wolfram unter Bildung eines blau gefärbten Komplexes.

Die Verwendung von Thoriumlösung zur Rücktitration, wie es Methode 3 verlangt, ist ebenfalls nicht möglich, da die in Gegenwart von Wolfram notwendigen Zusätze von Weinsäure und Fluoridion Thorium gegenüber ÄDTA maskieren würden.

Experimentelles

Bei Vorversuchen zur Bestimmung von Kupfer neben größeren Mengen Wolfram in der üblichen Weise gegen PAN[3] als Indicator zeigt sich, daß Wolfram die Titration stark beeinflußt. Der Grund hierfür dürfte in der Komplexbildung zwischen Wolframat und ÄDTA zu suchen sein (siehe J. Kinnunen u. B. Wennerstrand[8]). Es kommt zu keinem exakten Farbumschlag, vielmehr ist ein kontinuierlicher Farbübergang von Rot über Orange nach Gelb bzw. Gelbgrün bei höheren Kupferkonzentrationen zu bemerken.

Derselbe Effekt zeigt sich auch bei der Titration von Nickel neben Wolfram. Zur Endpunktsanzeige haben wir in diesem Falle den von H. Flaschka u. H. Abdine[4] empfohlenen Kupfer-PAN-Komplex verwendet.

Die Störungen können jedoch durch Zugabe von Weinsäure als Maskierungsmittel für Wolfram vollständig behoben werden. In Gegenwart von Weinsäure ist der Farbumschlag am Endpunkt der Kupfer- und Nickeltitration in der bekannten Schärfe erkennbar. Eine Zusammenstellung der Titrationsergebnisse von Kupfer und Nickel neben Wolfram findet sich in Tab. 1. Dabei wird einmal die Summe Kupfer und Nickel direkt gegen PAN titriert. In einem aliquoten Teil wird Kupfer mit Thiosulfat maskiert und anschließend Nickel bei 50—70° C ebenfalls direkt gegen PAN bestimmt.

Bei der Nickelbestimmung haben wir ebenso wie Cheng[2] die besten Resultate bei p_H 4 erhalten. Gemessen an der bekannten Reaktionsträgheit des Nickels bei Komplexbildungsreaktionen ist der Farbumschlag beim Titrationsendpunkt relativ scharf, vorausgesetzt daß man nicht zu schnell titriert.

Tabelle 1. *Titrationen von Kupfer und Nickel neben Wolfram*

Gegeben			Gefunden		Differenz	
mg Cu	mg Ni	neben mg W	mg Cu	mg Ni	mg Cu	mg Ni
19,20	—	92	19,18	—	— 0,02	—
—	5,82	92	—	5,78	—	— 0,04
6,45	5,82	92	6,50	5,86	+ 0,05	+ 0,04
10,33	5,82	185	10,26	5,89	— 0,07	+ 0,07
14,54	2,91	278	14,42	2,99	— 0,12	+ 0,08
3,24	11,63	185	3,24	11,72	0,00	+ 0,09

Bei der Summentitration erfolgt der Indicatorumschlag trotz Zusatz von Methanol bei erhöhter Temperatur wesentlich schärfer als bei Zimmertemperatur.

Da die Wolframlegierungen immer einen Eisengehalt bis zu 1% enthalten, besteht das Bedürfnis nach einer Schnellmethode zur Bestimmung von Kupfer, Nickel und Eisen nebeneinander in wolframhaltigen Lösungen. Nach unseren Versuchen kommt man zum Ziel, wenn man 1. Kupfer + Nickel + Eisen, 2. Kupfer + Nickel nach Maskierung des Eisens und 3. Nickel nach Maskierung des Eisens und Kupfers titriert.

1. Wie oben angegeben, muß in Gegenwart von Weinsäure gearbeitet werden. Die mit Natriumacetat-Essigsäure auf p_H 4 gepufferte Lösung wird mit einem Überschuß an ÄDTA versetzt, sodann wird PAN-Indicatorlösung zugegeben und mit gestellter Kupferlösung rücktitriert.

Dabei zeigt sich, daß bei größeren Eisengehalten der Endpunkt nur schleppend erreicht wird. Bei 15 mg Eisen ist die Titration nach 40 min noch nicht ganz beendet. Es scheint dabei gleichgültig zu sein, ob der PAN-Zusatz vor oder nach der ÄDTA-Zugabe erfolgt. Die Ursache hierfür dürfte der für die Wolframmaskierung unerläßliche Weinsäuregehalt sein. Bei niedrigen Eisengehalten spielt diese Erscheinung praktisch

keine Rolle. Als obere Grenze sind etwa 5 mg Eisen anzusehen. Höhere Eisengehalte ergeben zwar keine Fehlresultate, erhöhen aber die Titrationsdauer beträchtlich. In der Praxis hat man sich daher durch Zugabe eines Tropfens ÄDTA-Lösung nach der Rücktitration und Aufkochen der Probelösung von der Echtheit des Endpunktes zu überzeugen. Die Lösung muß dabei gelb bzw. grün (Kupfer) bleiben.

2. Von den in der Literatur[5] angeführten Maskierungsmitteln für Eisen untersuchten wir Fluorid und Pyrophosphat auf ihre Vor- und Nachteile hin; und zwar versetzten wir wie unter 1. vorbereitete Proben vor der PAN- und ÄDTA-Zugabe mit einer gemessenen Menge Maskierungsmittel, gaben nach einer bestimmten Zeit einen gemessenen Überschuß ÄDTA zu und titrierten mit Kupferlösung gegen PAN zurück.

In bezug auf die Maskierung mit Ammoniumfluorid zeigen die in Tab. 2 zusammengestellten Versuchsergebnisse, daß zur Maskierung von bis zu 15 mg Eisen eine NH_4F-Menge von 2,0 g (in etwa 130 ml Lösung) in methanolhaltigen Lösungen ausreichend ist. Bei Abwesenheit von Methanol liegt die zur Maskierung gleicher Mengen Eisen erforderliche NH_4F-Menge wesentlich höher (etwa 5 g). Bereits gebildetes Eisenkomplexonat läßt sich durch nachträglichen Ammoniumfluoridzusatz nur sehr langsam zerstören.

Tabelle 2. *Eisenmaskierung mit Ammoniumfluorid in methanolhaltiger Lösung*

mg Fe	g NH_4F	t	V	Bemerkungen
15,3	0,5	10	1,93	Daher Wartezeit von einer Minute
15,3	1,0	1	1,20	nach NH_4F-Zugabe notwendig
15,3	1,2	1	0,79	
15,3	1,5	1	0,06	
15,3	2,0	1	0,02	
			0,01	
3,06	0,3	1	0,46	
3,06	2,0	1	0,00	

t = Wartezeit in Minuten nach der NH_4F-Zugabe; V = verbrauchte Anzahl Milliliter 0,05 m ÄDTA-Lösung.

Die Maskierung mit Pyrophosphat ist weniger geeignet, weil immer eine geringe Gelbfärbung bestehen bleibt und außerdem der Farbumschlag am Titrationsendpunkt viel schleppender ist als bei der Fluoridmaskierung. Einen Vergleich der Farbumschläge zeigt Tab. 3 (S. 92).

3. Die Maskierung von Kupfer erfolgt mit Thiosulfat. K. L. Cheng[2] schlägt vor, Thiosulfat bis zum Verschwinden der anfänglich auftretenden Grünfärbung zuzusetzen. Dies führt hier aber oft zu Fehlergebnissen, da man den Entfärbungspunkt wegen der durch den Fluoridzusatz auftretenden Trübung nur sehr schwer erkennt. Es ist daher vorzuziehen, die Kupfermaskierung mit der gleichbleibenden Menge von

5 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung vorzunehmen. Wegen des großen Überschusses an Thiosulfat muß allerdings eine Rücktitration mit Nickellösung anstelle von Zinklösung in Kauf genommen werden. Durch Pendeln mit jeweiligen Wartezeiten von etwa 20—30 sec läßt sich aber auch hier der Endpunkt relativ scharf und sicher einstellen.

Tabelle 3. *Farbumschläge des PAN-Indicators bei der Titration von ÄDTA mit 0,05 m Kupferlösung in Gegenwart von 15 mg Eisen, maskiert mit NH_4F oder $Na_4P_2O_7$*

Maskierungsmittel	ml 0,05 m ÄDTA-Lösung				
	0	0,03	0,05	0,10	0,20
$Na_4P_2O_7$ (2 g)	gelbgrün	graugrün	graublau	violett-blau mit Graustich	blauviolett
NH_4F (2 g)	gelbgrün	graugrün	rotviolett	—	—

Aus den in Tab. 4 angegebenen Werten zeigt sich ferner, daß das Kupfer bei p_H 4,00 unsicher, bei 3,5 aber sicher mit der angegebenen Menge Natriumthiosulfat (0,5 g Pentahydrat in etwa 130 ml Probenvolumen) maskiert wird.

Tabelle 4. *p_H-Abhängigkeit der Kupfermaskierung mit Thiosulfat*

p_H	mg Cu	mg Ni	Verbrauch ÄDTA in mg Ni	Differenz in mg Ni
5,4	16	10,72	15,50	+ 4,78
4,6	16	10,72	10,91	+ 0,19
4,0	16	10,02	10,03	+ 0,01
4,0	32	9,66	9,90	+ 0,24
3,5	32	9,37	9,44	+ 0,07

Da für die Schnelligkeit der Bestimmung ein einheitlicher p_H-Wert bei allen Titrationen erwünscht ist, bringen wir die zu titrierenden Lösungen stets auf p_H 3,5—3,8. Versuche haben gezeigt, daß man die Titrationen 1 und 2 auch bei p_H 3 sicher und genau durchführen kann. Da das in der Lösung vorhandene Tartrat als Puffer wirkt, kann man auf den früher angewendeten Acetatzusatz verzichten.

Arbeitsvorschrift

Lösungen und Reagentien. 0,05 m ÄDTA-Lösung: Die Titerstellung erfolgt nach den üblichen Methoden[9].

0,05 m Kupfersulfatlösung und 0,05 m Nickelsulfatlösung werden mit ÄDTA-Lösung eingestellt[9].

20%ige wäßrige Weinsäurelösung.

10%ige Lösung von Natriumthiosulfat-Pentahydrat in Wasser; PAN-Indicator: 0,1%ige alkoholische Lösung.

Ammoniumfluorid, Flußsäure, konz. Salpetersäure, konz. Schwefelsäure, 10%ige Natronlauge, Methanol.

Sämtliche verwendeten Reagentien müssen dem Reinheitsgrad p. a. entsprechen.

Bestimmung. Man bringt 1—2 g Einwaage (die Einwaage ist so zu bemessen, daß die Summe Kupfer + Nickel + Eisen 15—20 mg nicht übersteigt) in der Platin-

schale mit Flußsäure-Salpetersäure in Lösung und dampft bis fast zur Trockne ein. Anschließend versetzt man mit etwa 1 ml konz. Schwefelsäure und raucht 10 min ab. Die Wahl des richtigen Zeitpunktes für den Schwefelsäurezusatz erfordert einige Übung. Erfolgt die H_2SO_4-Zugabe zu spät oder zu früh, so wird der Aufschluß beträchtlich verlängert (Gefahr des Verspritzens). Den Rückstand bringt man mit 5 ml 20%iger Weinsäurelösung und 10%iger Natronlauge in Lösung, überführt in einen 500 ml-Meßkolben und setzt weitere 20 ml 20%ige Weinsäurelösung zu. Nach Verdünnen mit Wasser auf etwa 450 ml stellt man mit Schwefelsäure bzw. Natronlauge unter Verwendung von Merck-Spezialindicatorpapier auf p_H 3,5—3,8 ein und füllt mit Wasser bis zur Marke auf.

Für die drei folgenden Titrationen werden je 100 ml entnommen, die man wie folgt behandelt:

1. Nach Zugabe von 25 ml Methanol und Erwärmen auf 80° C setzt man 6 Tropfen PAN-Lösung und einen kleinen Überschuß an 0,05 m ÄDTA-Lösung zu und läßt 1 min stehen. Anschließend titriert man mit 0,05 m Kupferlösung zurück. Der Endpunkt ist auf seine Echtheit hin zu überprüfen, indem man mit ÄDTA gerade auf Gelb bringt und aufkocht (Verbrauch *a* Milliliter 0,05 m ÄDTA-Lösung).

2. Die Lösung wird zuerst nach 1 behandelt. Vor der Indicatorzugabe versetzt man mit 2,0 g Ammoniumfluorid und schüttelt 1 min. Nun titriert man mit ÄDTA über und mißt den Überschuß mit Kupferlösung bis zur beständigen Graublaufärbung zurück (Verbrauch *b* Milliliter 0,05 m ÄDTA-Lösung).

3. Man versetzt mit 5 ml 10%iger Natriumthiosulfatlösung und 25 ml Methanol und erwärmt auf 70° C. Sodann erfolgt der Zusatz von 2,0 g Ammoniumfluorid. Man stellt mit Schwefelsäure (1:1) auf p_H 3,5—3,8 ein, wozu etwa 1 ml Säure notwendig ist, schüttelt eine Minute und versetzt mit einem Überschuß an ÄDTA-Lösung. Nach Indicatorzusatz wird *tropfenweise* mit 0,05 m Nickellösung auf Rot zurücktitriert (Verbrauch *c* Milliliter 0,05 m ÄDTA-Lösung).

Alle Titrationsendpunkte werden zweckmäßig durch „Pendeln" eingeengt. Dabei wird die Einstellung der Endfärbung durch Erhitzen — bei thiosulfatfreien Lösungen durch kurzzeitiges Aufkochen — beschleunigt.

Berechnung: mg Fe = 2,793 $(a - b)$; mg Cu = 3,177 $(b - c)$; mg Ni = 2,935 c.

Resultate

Wir haben nach der obigen Vorschrift eine Reihe synthetischer Mischungen analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. *Titrationsergebnisse*

mg Fe			mg Ni			mg Cu			Titrationsfehler in ml 0,0553 m ÄDTA-Log.			
geg.	gef.	Diff.	geg.	gef.	Diff.	geg.	gef.	Diff.	Cu+Ni+Fe	Cu+Ni	Ni	neben mg W
3,06	2,97	— 0,09	2,94	2,92	— 0,02	12,84	12,96	+ 0,12	0,00	+ 0,03	— 0,01	200
3,06	3,09	+ 0,03	5,87	5,84	— 0,03	9,63	9,63	0,00	0,00	— 0,01	— 0,01	200
3,06	3,03	— 0,03	5,87	5,78	— 0,09	9,63	9,63	0,00	— 0,01	0,00	— 0,03	500
3,06	3,00	— 0,06	11,75	11,59	— 0,16	3,21	3,41	+ 0,20	— 0,01	+ 0,01	— 0,05	200
6,13	6,08	— 0,05	11,75	11,55	— 0,20	3,21	3,37	+ 0,16	— 0,03	— 0,01	— 0,06	200

Wie man aus der Tabelle entnehmen kann, beträgt der absolute Fehler bei der ersten und zweiten Titration (ausgedrückt in Milligrammen Nickel) rund 0,04 mg. Dies entspricht bei einem Gesamtmetallgehalt von 15 mg einem relativen Fehler von 0,2%. Die dritte Titration ist mit einem relativen Fehler von etwa 1,5% behaftet, der sich durch die Subtraktion auch auf den Kupferwert auswirkt.

Zusammenfassung

Es wird eine Schnellmethode zur komplexometrischen Bestimmung von Kupfer, Nickel und Eisen in Pseudolegierungen mit Wolfram angegeben, bei der keinerlei Trennungen erforderlich sind. Die Bestimmung erfolgt durch drei Titrationen in aliquoten Teilen der Probelösung. Als Maskierungsmittel werden für Eisen Ammoniumfluorid, für Kupfer Natriumthiosulfat, und für Wolfram Weinsäure verwendet. Alle Titrationen werden bei einem p_H-Wert zwischen 3,5—3,8 durchgeführt, wobei PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol] als Indicator dient. Der relative Fehler liegt zwischen 0,2 und 1,5%. Die Zeitdauer für eine Analyse beträgt 1—1½ Std.

Literatur

[1] Cheng, K. L.: Pittsburgh Conference on Anal. Chem. March-4-8 (1957) paper.— [2] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **30**, 243 (1958); vgl. diese Z. **165**, 135 (1958). — [3] Cheng, K. L., u. T. R. Williams, jr.: Chemist-Analyst **44**, 96 (1955); vgl. diese Z. **153**, 200 (1956). — [4] Flaschka, H., u. H. Abdine: Chemist-Analyst **45**, 58 (1956); vgl. diese Z. **156**, 357 (1957). — [5] Flaschka, H., A. J. Barnard, jr., and W. C. Broad: Chemist-Analyst **46**, 106 (1957). — [6] Flaschka, H., u. R. Püschel: diese Z. **147**, 354 (1955). — [7] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **46**, 92 (1957); vgl. diese Z. **164**, 344 (1958). — [8] Kinnunen, J., and B. Wennerstrand: Chemist-Analyst **47**, 38 (1958). — [9] Schwarzenbach, G.: Die komplexometrische Titration. Stuttgart: F. Enke 1957. — [10] Suk, V., and M. Malát: Chemist-Analyst **45**, 30 (1956); vgl. diese Z. **154**, 137 (1957).

Dipl.-Ing. Dr. techn. Erik Lassner, Metallwerk Plansee A.G., Reutte/Tirol

Chemistry Department, Government College, Kota (Rajasthan), India

Potentiometric Studies on Bismuth Ferrocyanide and the Determination of Bismuth

By
RAM SAHAI SAXENA and C. S. BHATNAGAR

With 4 Figures in the Text

(Eingegangen am 14. Juni 1958)

A survey of literature indicates meagre references on the subject and most of the results of previous workers are based on analytical investigations. F. F. WERNER[2] reported the formation of deep yellowish-green precipitate having the composition $Bi_4[Fe(CN)_6]_3$. G. WYROUBOFF[3] observed that when precipitated from potassium ferrocyanide solution, the precipitate contains combined potassium and its composition agrees with formula $BiKFe(CN)_6$ and when warmed with dil. nitric acid, the precipitate is converted into yellow bismuth ferricyanide. There is, however, no reference available on the electrometric study of this reaction and hence, the present investigation was initiated.

Experimental

Merck's guaranteed extra pure reagents $Bi(NO_3)_3$ and alkali ferrocyanides were used. Bismuth nitrate solution was prepared in the minimum quantity of dil. nitric acid to check hydrolysis of the salt and the strength of the solution was estimated gravimetrically as Bismuth Oxyiodide[1].

Different concentrations of the two salts in solution were used and the potentiometric titrations were done both by the direct and the inverse methods, i. e., when $Bi(NO_3)_3$ solution from the micro-burette was added to ferrocyanide solution in the electrode cell and vice-versa. A bright platinum foil was dipped in the solution of the titre and used as an indicator electrode in conjunction with a saturated calomel electrode. The connexion between the calomel half cell and the titration vessel was made with saturated KNO_3 bridge. The electrode cell was immersed in an electrically maintained thermostat. The E. M. F. was measured on a Cambridge (null deflection type) p_H meter. The solution of ths titre was continuously stirred by an electrically driven stirrer. Curves were plotted between the E(obs) and the volume of the titrant added in ml and from the sharp jump in potential indicated by the titration curves, the equivalence point was obtained. This was further checked by calculating the maximum value of dE/dV in each case. The titrations were also carried out in presence of varying concentrations of ethanol and NH_4NO_3. 20 ml of the reagent were taken in the cell each time (see the Table, p. 98).

Whereas the detailed observations of potentiometric titrations in the case of $K_4Fe(CN)_6$ have been summarised in the Table, only one representative data for each of the ferrocyanides of sodium, lithium and ammonium, has been included for the sake of brevity.

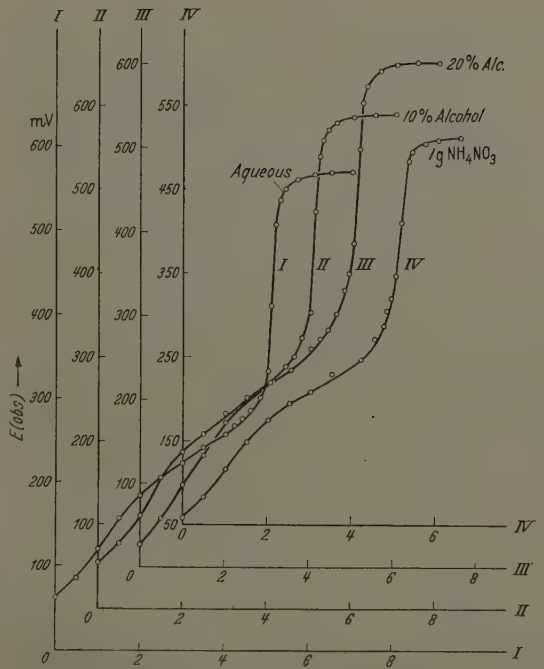


Fig. 1. Direct Titrations: Bismuth Ferrocyanide

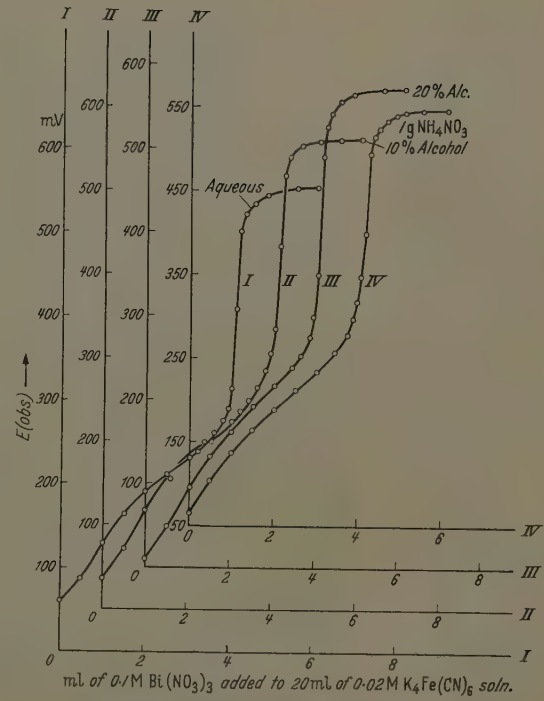


Fig. 2. Direct Titrations: Bismuth Ferrocyanide

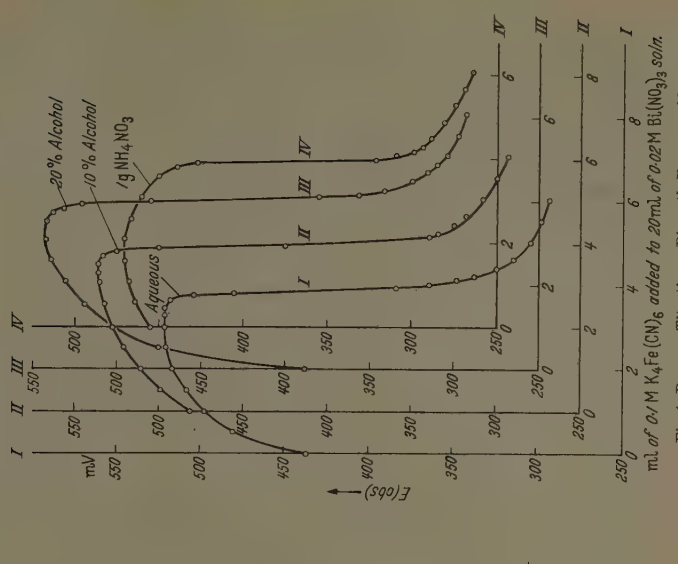


Fig. 4. Reverse Titrations: Bismuth Ferrocyanide

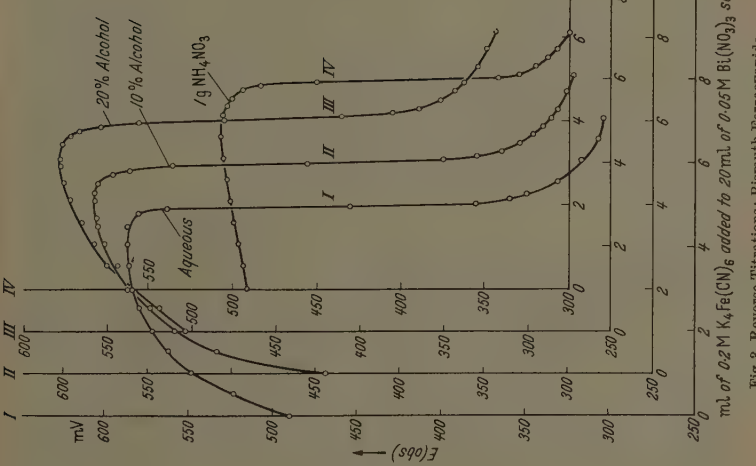


Fig. 3. Reverse Titrations: Bismuth Ferrocyanide

Discussion

It may be clear from Fig. 1—4 and the summary of observations in the Table (p. 98) that when bismuth nitrate solution is added to ferrocyanide solution or reverse, and the potential between a platinum indicator elec-

trode and saturated calomel electrode is measured and plotted against the volume of the titrant added, a sharp deflection in curves is observed at a point, where the molecular ratio of reagents, $Bi(NO_3)_3$ and $M_4Fe(CN)_6$ is as 1 : 1, corresponding to the formation of a compound having the molecular formula $BiMFe(CN)_6$, where M represents an alkali metal. The reaction can be successfully followed potentiometrically, with either of the reagents alternately used as the titre; the curves have a regular shape; a pronounced maxima in dE/dV occurs at the end point and the results obtained are very accurate and reproducible.

Table. *Summary of Results of Potentiometric Titrations*

Molarity of solutions		Points of equivalence: ml of $M_4Fe(CN)_6$ or $Bi(NO_3)_3$ solns. required for the formation of $BiM[Fe(CN)_6]$					
			Obtained from max. dE/dV in presence of				
$Bi(NO_3)_3$	$K_4[Fe(CN)_6]$	Calculated	Ethanol			NH_4NO_3	
M	M		0%	10%	20%	1 g	2 g
Direct titrations (Fig. 1 and 2, p. 96)							
0.2	0.05	5.0	4.95	4.98	5.0	5.0	5.02
0.1	0.02	4.0	3.96	3.98	3.98	4.0	4.0
0.05	0.01	4.0	3.98	4.0	4.0	4.02	4.02
0.01	0.001 (40 ml)	4.0	3.96	3.98	4.0	4.0	4.0
0.2	0.05 $Na_4Fe(CN)_6$	5.0	4.95	4.98	5.0	4.98	5.0
0.2	0.05 $Li_4Fe(CN)_6$	5.0	4.92	4.95	4.98	4.98	5.0
0.2	0.05 $NH_4Fe(CN)_6$	5.0	4.98	5.0	5.0	5.0	5.02
Reverse titrations (Fig. 3 and 4, p. 97)							
0.05	0.2	5.0	4.94	4.96	4.98	4.98	5.0
0.02	0.1	4.0	3.95	3.96	3.98	4.0	4.02
0.01	0.05	4.0	3.94	3.96	3.96	3.98	3.98
0.001 (40 ml)	0.01	4.0	3.95	3.96	3.98	4.0	4.0
0.05	0.2 $Na_4Fe(CN)_6$	5.0	4.95	4.97	5.0	5.0	5.02
0.05	0.2 $Li_4Fe(CN)_6$	5.0	4.93	4.95	4.98	4.98	4.98
0.05	0.2 $NH_4Fe(CN)_6$	5.0	4.96	4.98	5.0	5.0	5.0

It may be noted that when bismuth nitrate solution is added to ferrocyanide solution, a yellow precipitate with a greenish tinge is first formed which assumes the form of a colloidal solution. In the vicinity of the end point, the sol begins to coagulate and the equivalence point can be accurately detected visually by the coagulation point of the sol. The precipitate quickly settles down at the end point and this change is more marked in the direct than in the reverse titrations.

The addition of alcohol in varying concentrations has hardly any effect on the nature of curves or on the magnitude of the break in potential, but it improves the end point so that in presence of 20% alcohol, the observed end point almost coincides with the calculated value (Table). This may be due to the decrease of the solubility of bismuth ferrocyanide and also suppression of the adsorption of reacting ions by the precipitate in presence of increasing amounts of alcohol. The addition of electrolytes such as NH_4NO_3, has a favourable effect on the end point. It is also noted that $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ gives better results than other alkali ferrocyanides.

Whereas standard methods of estimation of Bismuth, so far reported are cumbersome, laborious and time consuming, the present potentiometric method is simple and rapid and offers an accurate means for the determination of fairly low concentrations of Bismuth solutions.

The composition of Bismuth ferrocyanide is best expressed by the molecular formula $BiMFe(CN)_6$ from E. M. F. measurements.

Summary

The reaction between bismuth nitrate and ferrocyanides of alkali metals such as sodium, potassium, lithium and ammonium, has been studied potentiometrically using platinum as an indicator electrode in conjunction with a saturated calomel electrode through KNO_3 bridge. The equivalence point obtained from the maximum value of dE/dV corresponds to the formation and complete precipitation of a compound having molecular formula $BiMFe(CN)_6$, where M represents an alkali metal. The potentiometric curves are symmetrical on both sides of the end point and the results obtained are very accurate and reproducible. The method of potentiometric titrations, though simple, offers a rapid and accurate means for the determination of bismuth solutions at fairly low concentrations. The effect of addition of ethanol and electrolytes on the course of the reaction has been studied.

References

[1] Scott, W. W ., and N. H. Furman: Standardmethods of chemical analysis, 5th. Edition, 1953, p. 536. — [2] Werner, F. F.: Z. analyt. Chem., 58, 23 (1919). — [3] Wyrouboff, G.: Ann. Chim. Phys. (5) 8, 444 (1876).

Dr. Ram Sahai Saxena, M. Sc., Ph. D., D, Sc. Head of the Chemistry Department, Government College, Kota (Rajasthan), India

Jadavpur University, Calcutta-32, India

Bismuthiol I as an Analytical Reagent

Estimation of Bismuth and Palladium

By
A. K. Majumdar and M. M. Chakrabartty

(Eingegangen am 10. Juli 1958)

The reagent bismuthiol I (2-5-dimercapto-1-3-4-thiodiazole[1] after its introduction by Dubský and co-workers[2] as a spot testing reagent was utilised by Ray and Gupta[3] for the separation of copper and lead from other ions and was subsequently found to be effective for the colorimetric determination of bismuth[3] and palladium[4].

The complexes formed by bismuth and palladium are crystalline, easily washable, red coloured and stable in presence öf 0.1 N solutions of hydrochloric and sulphuric acids. While the bismuth complex is unstable in solutions of tartrate, citrate and EDTA as well in solutions at a high p_H, the palladium complex is quite stable and insoluble. Acids of higher concentration than what has been mentioned above and nitric acid even when present in small quantity decompose the reagent. Palladium compound prepared from a neutral or an ammoniacal solution is roughly of the composition $Pd(C_2N_2S_3)$, while that of bismuth from an acid solution is indefinite but closely approaches the formula $Bi(C_2HN_2S_3)_3$. Unlike bismuthiol II[5,6], this reagent does not allow any direct estimation of bismuth or palladium but helps only in their separation from other ions and they are finally determined either gravimetrically or volumetrically. Gravimetrically they are estimated either by ignition to oxide as in the case of bismuth or by reduction to metal as with palladium. Complexometry and cyanometry are the two procedures that have been applied for bismuth and palladium respectively. Their compounds are dissolved respectively in standard solutions of EDTA and cyanide and the excesses of the complexing agents are back titrated, in the case of bismuth with standard magnesium solution and for palladium with silver nitrate solution.

From a 0.1 N hydrochloric acid solution both bismuth and palladium can be separated from Fe^{2+}, Al, Cr, Ce^{3+}, Zr, Th, Ti, Zn, UO_2^{2+}, Be, Mg, Mn, Co, Ni, rare earths, alkalis, alkaline earths and sulphate.

With tartrate, citrate or EDTA as the masking agent and at a p_H between 3.5 and 8.5 palladium can be separated from all the above ions as well as from As^{3+}, Zn, Bi, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Cu^{2+}, Ce^{4+}, Fe^{3+}, Tl^{+}, Cd, Pb,

Ru^{3+}, Os^{4+}, Ir^{4+}, Rh^{3+}, MoO_4^{2-}, PO_4^{3-}, VO_3^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-} and WO_4^{2-}. Potassium iodide masks the effects due to silver, lead and mercury, while thiosulphate, those of Au^{3+}, Os^{4+} and Ir^{4+}. CN^- and Pt^{4+} interfere.

Bismuth at the p_H range 6.0 to 8.5 remains in solution in presence of a citrate or a tartrate allowing Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+ and Pd^{2+} to precipitate from a hot solution and Tl^+, Cd^{2+} and Pb^{2+} from a colder one. It is then determined from the filtrate, which should be free from Sb^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Fe^{3+}, F^-, VO_3^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-} and PO_4^{3-}.

Experimental

Reagents and Apparatus

Reagent Solution. Bismuthiol I was prepared and purified as the free acid according to the method of Busch[1]. A 0.5% aqueous solution of the reagent was prepared by dissolving 0.5 g of the acid (m.p. 168° C) in a minimum quantity of dilute caustic potash solution and made up to 100 ml with water. The reagent solution when stored in an amber-coloured bottle in the cold keeps well for a week.

Chemicals and Standard Solutions used were all of A. R. grade and the latter were standardised according as described in earlier communications[5,6].

Buffer Solution. Ammonium chloride-ammonium hydroxide buffer solution was prepared by mixing 6.75 g of ammonium chloride with 67 ml of ammonia (sp. gr. 0.888) and diluted to 100 ml.

Indicators. A 5% (w/v) aqueous solution of potassium iodide and a 0.4% (w/v) alcoholic solution of eriochrome black T were used as indicators.

p_H-Measurements were done with a Cambridge p_H indicator.

Estimation and Separation of Bismuth from an Acid Solution

A solution of bismuth nitrate or chloride was acidified with hydrochloric or sulphuric acid in such a way that on dilution to 250 ml the acidity of the solution was 0.1 normal. To this was then added dropwise the reagent solution till the preci-

Table 1

Bi taken	Ions added				Bi found
mg	Ion	mg	Ion	mg	mg
19.40	—	—	—	—	19.37
19.40	—	—	—	—	19.20
14.55	—	—	—	—	14.50
14.55	—	—	—	—	14.52
14.55	Ni^{2+}	121.2	Co^{2+}	128.4	14.50
	Mn^{2+}	116.6	Zn^{2+}	75.4	
9.70	Ca^{2+}	100.0	Ba^{2+}	100.0	9.66
	Sr^{2+}	100.0	Mg^{2+}	100.0	
9.70	Fe^{2+}	120.0	Ce^{3+}	160.0	9.66
	Al^{3+}	150.0	Cr^{3+}	108.5	
9.70	Be^{2+}	120.8	Ti^{4+}	102.6	9.66
	UO_2^{2+}	92.6	Zr^{4+}	98.8	
9.70	Th^{4+}	126.6	R_2O_3	90.0	9.70
9.70	SO_4^{2-}	200.0	—	—	9.60

R_2O_3 = rare earths.

pitation of bismuth was complete. The solution was then filtered and the precipitate was washed, dried, ignited to oxide and weighed. Alternatively the washed precipitate was transferred with water into a conical flask containing a measured excess of a 0.02 M EDTA-solution and 10 ml of the buffer solution. After the addition of a few drops (8—10) of the indicator, eriochrome black T solution, it was diluted to 100 ml and back titrated with a standard magnesium sulphate solution. At the end point the colour of the solution changed from blue to pink (cf. Table 1, p. 101).

Separation of Bismuth from Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Ag^{+}, Tl^{+} and Pd^{2+}

Ammonium chloride (2 g) and tartaric acid (1—2 g) were added to the solution, which was then neutralised with ammonia to the yellow colour of the indicator methyl red, to adjust its p_H between 6 and 8.5. This was then diluted to 250 ml, warmed and treated with the reagent solution till there was no further precipitation. The precipitate was filtered through a S & S filter paper and the washing was done with hot water only when Tl^{+}, Cd^{2+} and Pb^{2+} were absent. In their presence the filtration from

Table 2
(Bi taken, 14.55 mg)

Ions added		Bi found	
Ion	mg	mg	p_H
—	—	14.53	1.6
—	—	14.35	1.4
—	—	14.50	1.8
—	—	14.50	2.5
—	—	14.35	3.0
—	—	14.20	3.2
Hg^{2+}	75.0	14.50	1.4
Ag^{+}	75.0	14.50	1.5
Tl^{+}	61.2	14.55	1.6
Pb^{2+}	81.9	14.60	1.5
Cd^{2+}	74.3	14.45	1.5
Cu^{2+}	63.0	14.50	1.4
Pd^{2+}	28.3	14.50	1.6

a cold solution and washing with cold water were strictly followed as they were found to be soluble in the hot solution. The filtrate and washings were mixed together, concentrated to a volume of 250 ml, the p_H of the solution was adjusted to a minimum of 1.4 to 2.5 and the bismuth was precipitated from the solution and determined according to the procedure outlined above. The results are given in Table 2.

Composition of the Palladium Complex

Moderate excess of the reagent solution was added to a neutral palladium chloride solution containing about 2 g of ammonium chloride. The mixture was heated to coagulate the precipitate, which was then filtered, washed and dried in air. Palladium and sulphur contents of the compound, dried at 110° C, were determined in the same way as was described earlier[6].

The palladium complex agrees with the composition $Pd(C_2N_2S_3)$ (% Pd calc. 41.9; found 41.7; % S calc. 37.8; found 37.7)

When precipitated from solutions other than neutral the composition of the complex is uncertain.

Estimation and Separation of Palladium from an Acid Solution

Dilute hydrochloric or sulphuric acid was added to the solution to adjust its acidity to 0.1 N in a volume of 250 ml. After the slow addition of the reagent to the solution for the complete precipitation of palladium, the mixture was allowed to settle and filtered. The precipitate after being washed well with water was transferred into a conical flask, dissolved in an excess of standard potassium cyanide solution and the excess of the cyanide was back titrated with standard silver nitrate solution as previously described[7] (see Table 3).

Table 3

Pd taken	Ions added				Pd found
mg	Ion	mg	Ion	mg	mg
9.00	Ni^{2+}	117.8	Co^{2+}	120.6	9.06
	Mn^{2+}	105.4	Zn^{2+}	85.6	
9.00	Ca^{2+}	100.0	Ba^{2+}	100.0	8.88
	Sr^{2+}	100.0	Mg^{2+}	100.0	
9.00	Fe^{2+}	155.0	Ce^{3+}	165.0	8.86
9.00	Al^{3+}	125.0	Cr^{3+}	108.5	8.88
	Be^{2+}	110.5	Zr^{4+}	98.8	
9.00	Th^{4+}	126.6	R_2O_3	61.0	8.88
9.00	UO_2^{2+}	108.8	Ti^{4+}	118.6	8.88
9.00	PO_4^{3-}	200.0	AsO_4^{3-}	116.0	9.04

Separation from other Ions

2 g of ammonium chloride, 2—3 g of tartaric or citric acid and 2—3 g of EDTA were added in succession to the solution which was later made ammoniacal or slightly acidic with acetic acid and diluted to 250 ml. The p_H of the solution thus was

Table 4

Pd taken	Ions added				Pd found	
mg	Ion	mg	Ion	mg	mg	p_H
12.00	Cu^{2+}	105.0	Cd^{2+}	100.0	12.05	7.5
	Pb^{2+}	115.0	Bi^{3+}	110.0		
12.00	As^{3+}	150.0	Sb^{3+}	150.0	12.02	6.1
12.00	Sn^{4+}	200.0	—	—	12.10	6.3
12.00	Mn^{2+}	100.0	Zn^{2+}	100.0	11.98	7.2
	Co^{2+}	100.0	Ni^{2+}	100.0		
9.00	Be^{2+}	130.0	Ti^{4+}	120.0	8.92	4.6
9.00	Ti^{4+}	120.0	UO_2^{2+}	250.0	8.92	5.2
9.00	Ca^{2+}	100.0	Ba^{2+}	100.0	8.94	7.6
	Sr^{2+}	100.0	Mg^{2+}	100.0		
9.00	Tl^{+}	50.0	—	—	9.10	8.2
3.00	Ir^{4+}	15.0	Rh^{3+}	12.0	3.04	8.3
	Ru^{3+}	10.0	Os^{4+}	10.0		
9.00	MoO_4^{2-}	80.0	CrO_4^{2-}	80.0	8.96	8.1
	WO_4^{2-}	80.0	VO_3^{-}	80.0		
9.00	AsO_4^{3-}	100.0	PO_4^{3-}	100.0	8.96	6.7
9.00	*				8.95	5.4

* Fe^{3+} + Al^{3+} + Cr^{3+} + Th^{4+} + R_2O_3 + Zr^{4+} + Ce^{3+} + Ce^{4+}, 60.0 mg each.

maintained between 3.5 and 8.5. The solution was heated to boiling and to it was added the reagent solution for the complete precipitation of palladium. The precipitate thus obtained was filtered, washed with hot water and treated in the same way as described above (see Table 4, p. 103)

Separation from Ag^+, Pb^{2+} and Hg^{2+}

10—20 g of potassium iodide were added to the solution to redissolve any iodide formed and it was neutralised after dilution to 250 ml by ammonia to maintain its p_H at any value between 6.0 and 8.0. From the hot solution by the addition of the reagent the palladium was precipitated. The precipitate was first washed with a 10% potassium iodide solution then with hot water before it was ready for dissolution in the cyanide solution for its estimation (see Table 5).

Table 5

Pd taken	Ions added				Pd found	
mg	Ion	mg	Ion	mg	mg	p_H
9.00	Ag^+	20.0	Hg^{2+}	50.0	9.05	8.0
12.00	Ag^+	30.0	Hg^{2+}	60.0	12.08	7.8
9.00	Pb^{2+}	25.0	—	—	9.10	7.4

Separation from Au^{3+}, Ir^{4+} and Os^{4+}

After the addition of thiosulphate (0.3—0.5 g) and ammonium chloride (2 g) to the solution it was just acidified with acetic acid to adjust its p_H between 6.0 and 7.0. A moderate excess of the reagent was next added with stirring to the solution diluted to 250 ml and the precipitate so obtained was allowed to settle and was filtered, washed first with cold water and then with hot water and determined in exactly the same way as stated above (see Table 6).

Table 6

Pd taken	Ions added		Pd found	
mg	Ion	mg	mg	p_H
6.00	Au^{3+}	10.0	6.05	6.2
9.00	Au^{3+}	20.0	9.10	6.4
6.00	Ir^{4+}	10.0	5.95	6.4
6.00	Os^{4+}	15.0	5.98	6.5

Summary

Bismuth and palladium have been determined volumetrically after precipitation as bismuthiol I complexes. From 0.1 N hydrochloric acid solutions they are separated from Fe^{2+}, Al, Cr, Ce^{3+}, Zr, Ti, Zn, Th, UO_2^{2+}, Be, Mg, Mn, Co, Ni, alkalis, alkaline and rare earths.

A mixture of tartrate or citrate and EDTA has been found to be useful for the separation of palladium at a p_H 3.5—8.5 from As, Zn, Bi, Sn^{4+}, Sb, Fe^{3+}, Tl^+, Cu^{2+}, Cd, Pb, Ru^{3+}, Os^{4+}, PO_4^{3-}, Ce^{4+}, Ir^{4+}, Rh^{3+}, VO_3^-, CrO_4^{2-}, AsO_4^{3-}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-} and from all the other ions referred to

above. Potassium iodide at p_H 6.0—8.0 and thiosulphate at 6—7 keep Ag, Pb, Hg^{2+} and Au^{3+}, Ir^{4+}, Os^{4+} respectively in solution and thus allow a selective precipitation of palladium.

Hg^{2+}, Pb, Cu^{2+}, Ag, Tl^{+}, Cd and Pd when present along with bismuth are first removed by the reagent and from the filtrate bismuth is estimated. Sn^{2+}, Sb^{3+}, Fe^{3+}, F^{-}, VO_3^{-}, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} and CrO_4^{2-} interfere in bismuth determination while only Sn^{2+}, Pt^{4+} and CN^{-} interfere in palladium estimation.

References

[1] BUSCH, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2518 (1894). — [2] DUBSKÝ, J. V., A. OKÁČ and J. TRTÍLEK: Mikrochemie **17**, 332 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **107**, 278 (1936); Z. analyt. Chem., **100**, 408 (1935); Ž. obšč. Chim. **9**, 173, 189 (1934). — DUBSKÝ, J. V., and A. OKÁČ: Z. analyt. Chem. **96**, 267 (1934); Ž. obšč. Chim. **9**, 3, 171 (1934); **10**, 83, 107, 123 (1935). — DUBSKÝ, J. V., and J. TRTÍLEK: Ž. obšč. Chim. **9**, 142 (1934). — DUBSKÝ, J. V., A. OKÁČ, B. OKÁČ and J. TRTÍLEK: Z. analyt. Chem. **98**, 184 (1934). — [3] MAJUMDAR, A. K.: J. Indian chem. Soc. **19**, 396 (1942); **21**, 240 (1944). — [4] MAJUMDAR, A. K., and M. M. CHAKRABARTTY: Sci. and Cult. **23**, 46 (1957). — [5] MAJUMDAR, A. K., and M. M. CHAKRABARTTY: Z. analyt. Chem. **154**, 262 (1957). — [6] MAJUMDAR, A. K., and M. M. CHAKRABRATTY: Z. analyt. Chem. **155**, 1, 7 (1957). — [7] MAJUMDAR, A. K.., and M. M. CHAKRABARTTY: Z. analyt. Chem. **156**, 103 (1957). — [8] RAY, P., and J. GUPTA: J. Indian chem. Soc. **12**, 308 (1935); cf. Z. analyt. Chem. **108**, 345 (1937).

Prof. Dr. A. K. MAJUMDAR, Jadavpur University, College of Arts and Science, Calcutta-32 (India)

Magnetische Analyse des in Nickeloxyd eingeschlossenen Nickels durch Elektronenbeugung

Von
SH. YAMAGUCHI

Mit 5 Textabbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1958)

Einleitung

Die Bahn eines Elektronenstrahles wird im Magnetfeld abgelenkt. Man nennt diese Erscheinung den Lorentz-Effekt. Dieser Effekt tritt auch im Beugungsbild aus einem Ferromagneticum auf. Mit Hilfe der Elektronenbeugung gelingt es, das im Oxyd befindliche ferromagnetische Metall magneto-chemisch und kristallographisch zu erfassen.

Vorversuch

Ein Blech von ferromagnetischen Nickel ($10 \times 10 \times 1$ mm) wurde durch mechanisches Polieren abgeschrägt. Die dünne Kante dieses Bleches (Dicke an der Kante: etwa 500 Å) wurde mit den Elektronen durchstrahlt. Um die durch das Magnetfeld des Objektes hervorgerufene Ablenkung des Einfallsstrahles zu beobachten, wurde das Verfahren der Doppelbelichtung mit nichtferromagnetischem Gold benutzt. Zuerst wurde das Beugungsbild eines Goldfilmes aufgenommen, und darauf wurde das der ferromagnetischen Probe überlagert. Während dieses Prozesses hielt man die Lage der Trockenplatte und die Wellenlänge der eingestrahlten Elektronen konstant. Wie man aus Abb. 1 erkennt, treten die Ringe des Nickels und die des Goldes infolge des Lorentz-Effektes exzentrisch auf. Die benutzte Elektronenwelle war genügend kurz, um die durch ein elektrostatisches Feld hervorzurufende Ablenkung der Elektronenbahn zu vermeiden. Nicht ferromagnetische Substanzen (Au und Al_2O_3) ergaben daher durchwegs konzentrische Ringe[2].

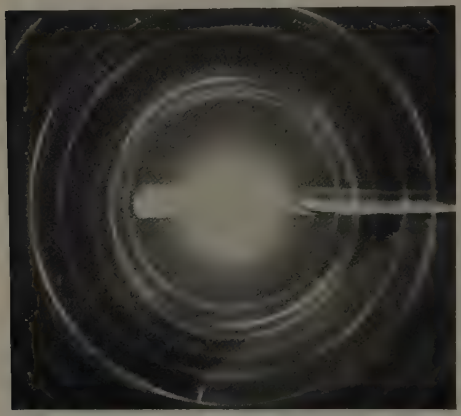


Abb. 1. Beugungsbilder des Nickels und des Goldes überlagert. Man sieht die Ringexzentrizität (Lorentz-Effekt). Wellenlänge: 0,0294 Å. Kameralänge: 495 mm. Positiv in dreifacher Vergrößerung

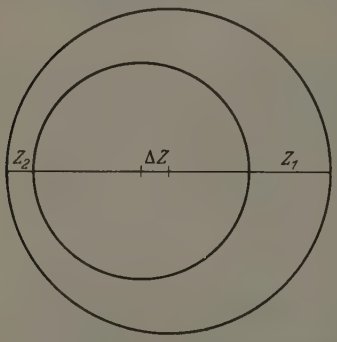


Abb. 2. Verfahren zur Messung der Ablenkung des Einfallsstrahles

Aus der an Abb. 1 zu messenden Ringexzentrizität kann man den remanenten Magnetismus (B) des Nickels abschätzen. Bei der vorliegenden Anordnung besteht folgende Beziehung zwischen B und der durch das Magnetfeld hervorgerufenen Elektronenablenkung ΔZ:

$$\Delta Z = \frac{elL\lambda}{h} \cdot B. \qquad (1)$$

Darin bedeuten e die Elektronenladung ($1{,}6 \cdot 10^{-20}$ a. emE), L die Kameralänge (495 mm), λ die Wellenlänge der Elektronen (0,0294 Å), h die Planck-Konstante ($6{,}6 \cdot 10^{-27}$ Erg. sec), l die effektive Ausdehnung des Magnetfeldes, die hier mit etwa 0,1 mm angesetzt worden ist. Dieser Wert ist annähernd gleich dem Querschnitt des eingestrahlten Elektronenbündels. ΔZ wird aus der Ringexzentrizität in Abb. 1 zu $\Delta Z = \frac{(Z_1 - Z_2)}{2} = 0{,}92$ mm gemessen. Das Verfahren zur Messung von ΔZ ist in Abb. 2 illustriert. Also ergibt sich nach Gl. (1) $B = 250$ Gauss. Dieser Wert stimmt annähernd mit der bekannten Restmagnetisierung des Nickels überein. Das bedeutet, daß das voliegende Verfahren für die magnetische Analyse geeignet ist.

NiO-Ni-Pulver

Nickelcarbonat wurde in der Reduktionsflamme eines Bunsen-Brenners auf 300—400° C erhitzt. Das erhaltene Pulver war an der Luft pyrophor. Dies deutete darauf hin, daß das Pulver reines Nickelmetall enthielt. Bei der gleichen Behandlung wie in Abb. 1 ergab sich das in Abb. 3 wiedergegebene Doppelbild mit Gold.

Abb. 3. Beugungsbild des NiO-Ni-Pulvers und des Goldes überlagert. Wellenlänge: 0,0298 Å

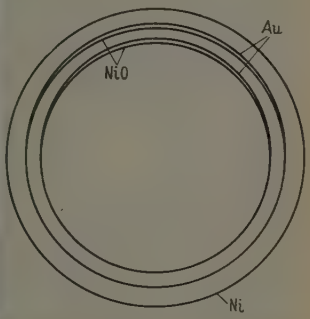


Abb. 4. Ringe in Abb. 3 sind indiziert für NiO, Au und Ni

Man erkennt den Lorentz-Effekt, den die Probe auf die Elektronenstrahlen ausgeübt hat, an der Exzentrizität der Ringe. Es sind die Ringe des Nickeloxydes (NiO, NaCl-Typ, Gitterkonstante: 4,17 Å) und die des Goldes und außerdem die schwachen Ringe des reinen Nickels. Die Beugungsringe in Abb. 3 sind in Abb. 4 mit den entsprechenden Substanzen indiziert.

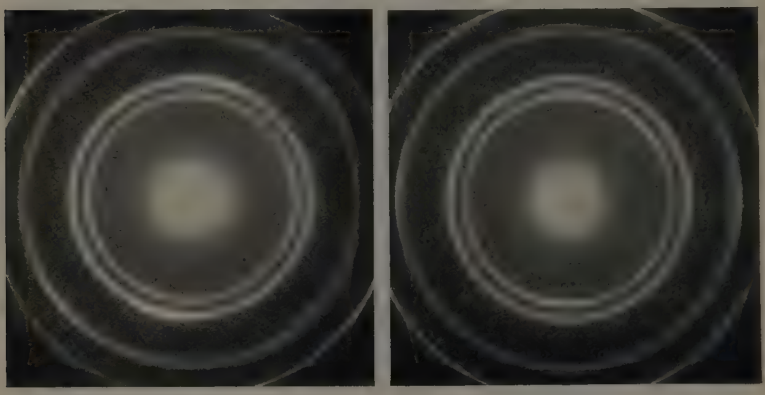
Der spontane Magnetismus der Probe kann nur auf das im Nickeloxyd eingeschlossene Nickel zurückgeführt werden, da das reine NiO nicht ferromagnetisch ist. Ein Vergleich der Intensität der Beugungsringe von NiO mit denen des Nickels ergibt einen Ni-Gehalt in der Probe von etwa 10 Gew.-%. Man kann die Magnetisierung der Probe abschätzen, die ihrem Ni-Gehalt entspricht, indem man die folgende Gleichung an Stelle von Gl. (1) verwendet.

$$\int_0^l B dl = Q = \frac{h}{eL\lambda} \cdot \Delta Z.$$

Für Abb. 3 erhält man den Q-Wert (0,5 Gauss. cm). Man vergleicht die Q-Werte, die an den verschiedenen Proben unter den bestimmten Bedingungen zu messen sind. Auf diesem Wege kann das im Oxyd enthaltene Nickel magnetochemisch und kristallographisch bestimmt werden.

NiO-Ni-Film

Ein dünner Film des Nickels wurde durch Vakuumverdampfung hergestellt. Dieser Film wurde an der Luft auf etwa 200° C erhitzt. Der auf



a b

Abb. 5 a u. b. Beugungsbild des NiO-Ni-Filmes und des Goldes überlagert. Wellenlänge: 0,0290 Å. a der Einfallsstrahl streifte die Grenze des Filmes (Lorentz-Effekt); b der Einfallsstrahl drang durch die Mitte des Filmes (kein Lorentz-Effekt)

diese Weise gebildete Film, dessen Dicke ungefähr 500 Å betrug, diente als Versuchsprobe. Man durchstrahlte ihn mit Elektronen, wobei der Einfallsstrahl annähernd senkrecht zur Fläche des Filmes lief. Die auf dieselbe Weise wie bei Abb. 1 u. 3 aufgenommenen Beugungsbilder sind in Abb. 5a u. b wiedergegeben. Bei Abb. 5a streifte der Einfallsstrahl die Grenze des Filmes. Bei Abb. 5b drang er durch die Mitte des

Filmes. Nur in Abb. 5a treten die Ringe der Probe und die des Goldes exzentrisch auf. Alle Ringe in Abb. 5b sind dagegen annähernd konzentrisch, da bei dieser Anordnung der magnetische Effekt auf die Strahlen verschwindend klein ist.

Abb. 5a oder b besteht schlechthin aus den für nicht ferromagnetische NiO charakteristischen Ringen. Der an Abb. 5a erkannte Ferromagnetismus der Probe beruht darauf, daß das in der Probe enthaltene Nickel nicht so kristallin ist, daß es einen deutlichen Interferenzring ergibt.

Zur magnetischen Analyse eines dünnen Filmes verwendet man gewöhnlich den Faraday-Effekt[1]. Unser Verfahren mit Hilfe vom Lorentz-Effekt ist verschieden vom bisherigen.

Zusammenfassung

Zur magnetischen Analyse des in Nickeloxyd eingeschlossenen Nickels ist der Lorentz-Effekt bei der Elektronenbeugung zu verwenden. Ein aus NiO und Ni bestehendes Pulver und ein NiO-Ni-Film dienen als Versuchsproben. Das Verfahren zur Messung des spontanen Magnetismus der Probe ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Nickels im Oxyde.

Literatur

[1] Reimer, L.: Z. Naturforsch. **11a**, 611 (1956). — [2] Yamaguchi, Sh., u. T. Hori: diese Z. **158**, 360 (1957).

Sh. Yamaguchi, Institute of Physical and Chemical Research, 31 Kamifuji (Hongo), Tokyo, Japan

---

Aus dem Institut für analytische Chemie
der Chemisch-Technologischen Hochschule, Pardubice, ČSR

Identifizierung der höheren n-Alkylgruppen in alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit Chromsäure

Von
M. Jureček, M. Souček, J. Churáček und F. Renger

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 11. August 1958)

Die Oxydation der organischen Verbindungen gehört zu den verbreitetsten Methoden der organischen Chemie und es sind im Laufe der Zeit viele Oxydationsmittel an verschiedenartigen Typen organischer

Substanzen untersucht worden. Nach Feststellung bestimmter Gesetzmäßigkeiten im Verhalten verschiedener funktioneller Gruppen gegen Oxydation wird diese Methode für präparative, konstitutionelle und analytische Zwecke erfolgreich ausgenutzt. Von den zur quantitativen Analyse angewandten Oxydationsmethoden ist die Bestimmung der am Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen zweifellos die bedeutsamste. Viele organische Verbindungen werden nämlich durch Einwirkung eines Gemisches heißer Chromsäure und Schwefelsäure unter bestimmten Bedingungen derart abgebaut, daß die am Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen als Essigsäure abgespalten werden. Die Essigsäure ist ziemlich beständig gegen das Oxydationsmittel, während die übrigen Glieder des Kohlenstoffrestes bis zu Kohlendioxyd und Wasser oxydiert werden. Auf dieser Grundlage beruht die allgemein anwendbare Makromethode zur C-Methylbestimmung von Kuhn u. L'Orsa[2,6], welche Kuhn u. Roth[3] in den Mikromaßstab übergeführt haben. Auf diese Weise können auch andere funktionelle Gruppen, wie die Acetylgruppe und die Äthoxylgruppe bestimmt werden, die durch Einwirkung des Chromsäuregemisches Essigsäure liefern.

L'Orsa[7] stellt fest, daß auch Propionsäure gegen Chromsäure verhältnismäßig beständig ist. Ferner ist bekannt, daß auch höhere Fettsäuren ziemlich schwer zu Essigsäure abgebaut werden[8]. Wir haben deshalb diese Methode zum Zwecke der Identifizierung höherer, als Seitenketten am alicyclischen oder aromatischen Ring gebundener n-Alkylgruppen untersucht. Zur Oxydation benutzten wir das Chromsäure-Schwefelsäuregemisch nach Garbers u. Mitarb.[1], das weniger Chromsäure enthält als das Oxydationsgemisch nach Kuhn u. Roth. Wir nahmen nämlich an, daß das schwächere Gemisch zur schonenden Abspaltung der Seitenkette ausreichen würde, ohne daß die primär gebildete Fettsäure im bedeutenden Maße weiter abgebaut würde. Diese, durch die Spaltung der alicyclischen Kohlenwasserstoffe gebildete Fettsäure, wäre um ein Kohlenstoffatom reicher, dagegen wäre die höchste durch die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe gebildete Fettsäure um ein Kohlenstoffatom ärmer als die betreffende Alkylgruppe.

Bei der Ermittlung der optimalen Oxydationsbedingungen war es zunächst notwendig, die Widerstandsfähigkeit der niederen Fettsäuren gegen das Oxydationsgemisch von gegebener Konzentration zu ermitteln, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur und der Einwirkungsdauer. Da die Beständigkeit der Fettsäuren gegen die Oxydation mit der Anzahl der Kohlenstoffatome abnimmt, wählten wir zu diesen Versuchen die Buttersäure. Die Messung der Stabilität wurde bei Temperaturen von 90 und 120° C durchgeführt; die Oxydationsdauer war 90, 120 bzw. 150 min. Das durch die Oxydation gebildete Gemisch der flüchtigen

Säuren wurde dann mit Wasserdampf abdestilliert und der chromatographischen Trennung auf Papier unterworfen (siehe weiter unten). Durch Auswertung der Chromatogramme mittels Testsubstanzen wurde in allen Fällen im Destillat die Anwesenheit aller Fettsäuren, von der Essigsäure bis zur Buttersäure festgestellt. Sogar nach dem Erhitzen mit dem Chromsäuregemisch im Aufschlußrohr während 90 min auf 150° C blieb ein beträchtlicher Anteil der Buttersäure unverändert. Dem Oxydationsversuch wurde auch die Valeriansäure unterworfen (60 min auf 120° C). Auch in diesem Falle wurden im Destillat alle homologen Säuren, von der Essigsäure bis zur Valeriansäure chromatographisch identifiziert.

Zur chromatographischen Trennung der Fettsäuren verwendeten wir Äthylammoniumsalze in Äthylaminatmosphäre[4]. Als fließende Phase bewährte sich das mit 0,1 n wäßriger Äthylaminlösung gesättigte n-Butanol. Zum Nachweis der einzelnen Äthylammoniumsalze wurde das Chromatogramm mit 0,01%iger alkoholischer Ninhydrinlösung besprüht[5]. Es entstanden blaue Flecke auf grauem Untergrund. Die Beständigkeit der Chromatogramme wurde durch Eintauchen in eine 1%ige Kupfernitratlösung erhöht; dabei veränderte sich die Farbe der Flecke ins Rote und der Hintergrund verfärbte sich schwach rosa. Zur Trennung der Fettsäuren, welche durch den oxydativen Abbau der alicyclischen Kohlenwasserstoffe gewonnen wurden, wendeten wir im allgemeinen die absteigende chromatographische Technik an. Dies war bei der Trennung der durch Oxydation der Alkylbenzole gebildeten Buttersäure, Benzoesäure und Valeriansäure mit Schwierigkeiten verbunden, da sich die diesen Säuren entsprechenden Flecke teilweise überdeckten. Dagegen bewährte sich die aufsteigende Chromatographie, mit deren Hilfe es gelang, die Buttersäure von der Benzoesäure zu trennen und die Benzoesäure von der Valeriansäure zu unterscheiden.

Die eigentlichen Versuche der oxydativen Spaltung und Identifizierung von höheren Alkylgruppen führten wir an Modellsubstanzen aus der Reihe der einfachen gesättigten und ungesättigten alicyclischen sowie aromatischen Kohlenwasserstoffe aus. Untersucht wurden Alkylcyclohexane und 1-Alkylcyclohexene mit Alkylgruppen von C_1 bis C_4 und Alkylbenzole mit Alkylgruppen von C_3 bis C_7. Der Kohlenwasserstoff wurde mit Chromsäure im Aufschlußrohr verschiedene Zeit auf verschiedene Temperatur erhitzt. Die gebildeten flüchtigen Säuren wurden dann mit Wasserdampf abgetrieben und wie angegeben chromatographisch getrennt. Die den Säuren entsprechenden Flecke wurden mittels Testsubstanzen identifiziert. In einer Versuchsreihe (bei Äthylcyclohexan) wurden auch die Ausbeuten der gesamten Fettsäuren in Abhängigkeit von der Temperatur, Oxydationsdauer und Konzentration der Chromsäure verfolgt.

Experimenteller Teil

1. Modellsubstanzen

a) 1-Alkylcyclohexene (1-Äthyl-, 1-n-Propyl-, 1-n-Butylcyclohexen). Die 1-Alkylcyclohexene wurden durch Dehydratation der Alkylcyclohexanole gewonnen. Die Alkylcyclohexanole wurden durch Addition der Grignardschen Reagentien an Cyclohexanon gewonnen[11]. Die Kohlenwasserstoffe wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und durch das spezifische Gewicht und die Refraktionsindices charakterisiert (Tab. 1).

Tabelle 1. *1-Alkylcyclohexene*

	Kp °C	Spez. Gew. g/ml bei 20° C	n_D^{20}
1-Äthylcyclohexen	134—136	0,826	1,4575
1-n-Propylcyclohexen	155—156	0,837	1,4579
1-n-Butylcyclohexen	180—180,5	0,842	1,4605

b) Alkylbenzole (Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, n-Amyl, n-Hexyl- und *n-Heptylbenzol).* Die Alkylbenzole (außer n-Amylbenzol) wurden aus Brombenzol und dem betreffenden Alkylbromid nach Wurtz-Fittig dargestellt. Das Amylbenzol wurde aus n-Butylmagnesiumbromid und Benzylchlorid gewonnen[10]. Die Kohlenwasserstoffe wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und wie oben charakterisiert (Tab. 2).

Tabelle 2. *Alkylbenzole*

	Kp °C	Spez. Gew. g/ml bei 20° C	n_D^{20}
Äthylbenzol	136—136,8	0,865	1,4957
n-Propylbenzol	157—158,5	0,864	1,4929
n-Butylbenzol	180—183	0,864	1,4894
n-Amylbenzol	201—203	0,865	1,4753
n-Hexylbenzol	219	—	1,4900
n-Heptylbenzol	238/753 mmHg	—	1,4862

c) Alkylcyclohexane (Methyl-, Äthyl-, n-Propyl-, n-Butylcyclohexan). Die Alkylcyclohexane wurden durch katalytische Hydrierung der Alkylbenzole mit Raney-Nickel unter Druck (150 Atm., 180° C) dargestellt. Die Kohlenwasserstoffe wurden fraktioniert und wie oben charakterisiert (Tab. 3).

Tabelle 3. *Alkylcyclohexane*

	Kp °C	Spez. Gew. g/ml bei 20° C	n_D^{20}
Methylcyclohexan	100,5—101	—	1,4262
Äthylcyclohexan	129 —130	0,777	1,4322
n-Propylcyclohexan	154 —156	0,788	1,4356
n-Butylcyclohexan	176,5—177	0,792	1,4428

2. Apparatur

a) Die Oxydation wurde in zugeschmolzenen Glasröhren (Sial) von 200—250 mm Länge, 8 mm Lichtweite und 1,5 mm Wanddicke durchgeführt.

b) Zur Destillation der Fettsäuren mit Wasserdampf diente die Apparatur nach Schöniger u. Mitarb.[9].

c) Wasserdampfentwickler war ein mit Wasser gefüllter und mit einer Heizspirale versehener 3 l-Kolben.

d) Die Röhren wurden in einem elektrischen Rohrofen mit einer mechanischen Schütteleinrichtung erhitzt.

e) Für die auf- und absteigende Papierchromatographie diente eine übliche Einrichtung.

3. Reagentien

a) Oxydationsgemisch nach Garbers: 22,33 g Chromtrioxyd wurden in 166 ml dest. Wasser gelöst. Nach 24 Std wurde die Lösung durch eine Fritte G 4 filtriert, das Filtrat mit 42 ml konz. Schwefelsäure versetzt und das Gemisch 16 Std unter Rückflußkühler gekocht. Zur Beseitigung von Spuren flüchtiger Säuren wurde das Gemisch mit 300 ml redest. Wasser verdünnt und dasselbe Volumen des Wassers abdestilliert.

b) Oxydationsgemisch nach Kuhn u. Roth.

c) 0,1 n wäßrige Äthylaminlösung.

d) n-Butanol, mit 0,1 n wäßriger Äthylaminlösung gesättigt.

e) Nachweisreagens: 0,01%ige alkoholische Ninhydrinlösung, 1%ige wäßrige Kupfernitratlösung.

f) Chromatographisches Papier Whatman Nr. 1.

g) 0,2 n Natronlauge (carbonatfrei).

h) 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung.

i) 1 n wäßrige Lösungen von Äthylammoniumacetat bis Äthylammoniumvalerat.

4. Beständigkeitsermittlung der Buttersäure und Valeriansäure bei der Oxydation

Etwa 70 mg der Säure und 5 ml Chromsäuregemisch wurden in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt; dabei wurden Temperatur und Zeit alternativ abgeändert. Nach dem Öffnen der Röhre wurde das Reaktionsgemisch in den Destillationsapparat übergegossen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Es wurden die ersten 100 ml des Destillats entnommen. Das Destillat wurde mit der Äthylaminlösung alkalisiert und auf ein Volumen von 0,5—1 ml eingedampft. Die Äthylammoniumsalzlösung wurde dann chromatographiert. Die chromatographische Trennung der Fettsäuren ist in der Arbeitsvorschrift genau beschrieben. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im allgemeinen Teil angeführt.

5. Oxydation der Modellsubstanzen

Etwa 70 mg Kohlenwasserstoff und 5 ml Chromsäuregemisch wurden in einem zugeschmolzenen Rohr unter Schütteln erhitzt. Um geeignete Bedingungen zu ermitteln, wurden einige Versuchsreihen angesetzt. In jeder Reihe wurde das Reaktionsgemisch auf eine bestimmte Temperatur alternativ 60, 90, 120 und 150 min lang erhitzt. Die Temperaturen waren 90, 120 und 150° C. Die Temperatur 120° C und die Erhitzungsdauer 90 min zeigten sich als die geeignetsten. Der weitere Vorgang war derselbe wie oben. Die Versuchsergebnisse unter den Standardbedingungen (120° C, 90 min, Oxydationsgemisch nach Garbers) mit 1-Alkylcyclohexenen sind in Abb. 1, mit Alkylbenzolen in Abb. 2 und mit Alkylcyclohexanen in Abb. 3 dargestellt (vgl. S. 114).

Abb. 1. 1-Alkylcyclohexene. *1* Äthylammoniumsalze der Essigsäure (A), Propionsäure (B), Buttersäure (C) und Valeriansäure (D); *2* 1-Äthylcyclohexen; *3* 1-n-Propylcyclohexen; *4* 1-n-Butylcyclohexen

Abb. 2. Alkylbenzole. *1* Äthylammoniumsalze der Essigsäure (A), Propionsäure (B), Buttersäure (C), Benzoesäure (D) und Valeriansäure (E); *2* Äthylammoniumsalze der Benzoesäure und Valeriansäure; *3* Äthylammoniumsalz der Benzoesäure; *4* Äthylbenzol; *5* n-Propylbenzol; *6* n-Butylbenzol; *7* n-Amylbenzol; *8* n-Hexylbenzol; *9* n-Heptylbenzol; *10* iso-Propylbenzol

Abb. 3. Alkylcyclohexane. *1* Äthylammoniumsalze der Essigsäure (A), Propionsäure (B), Buttersäure (C), und Valeriansäure (D); *2* Methylcyclohexan; *3* Äthylcyclohexan; *4* n-Propylcyclohexan; *5* n-Butylcyclohexan

6. Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute der Fettsäuren bei der Oxydation des Äthylcyclohexans

0,1—0,2 g Äthylcyclohexan wurde mit 5 ml Chromsäuregemisch in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde die Lösung quantitativ in den Destillationsapparat übergeführt und mit Wasserdampf destilliert. Die ersten 150 ml des Destillates wurden mit 0,2 n Natronlauge in der Hitze titriert (Indicator Phenolphthalein). Die Ergebnisse sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. *Einfluß der Temperatur, Zeit und Chromsäurekonzentration auf die Ausbeute der gewonnenen flüchtigen Säuren aus Äthylcyclohexan*

Einwaage	Temperatur	Zeit	Chromsäure-konzentration	Verbrauch 0,2 n Natronlauge	Ausbeute flüchtiger Säuren (auf Propionsäure umgerechnet)
g	°C	Minuten		ml	%
0,1810	90	90	a	0,80	9,9
0,1596	120	90	a	3,45	48,5
0,1776	150	90	a	4,85	61,3
0,1298	120	60	a	2,40	41,6
0,1010	120	120	a	2,35	52,2
0,1178	120	150	a	2,95	56,2
0,1283	120	180	a	3,40	59,4
0,1202	120	90	b	2,65	49,4

a = Oxydationsgemisch nach GARBERS;
b = Oxydationsgemisch nach KUHN u. ROTH.

7. Arbeitsvorschrift zur Identifizierung der höheren Alkylgruppen in cyclischen Kohlenwasserstoffen

Etwa 70 mg Substanz und 5 ml Chromsäuregemisch werden im zugeschmolzenen Rohr unter ständigem Schütteln im elektrischen Ofen 90 min auf 120° C erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Rohr geöffnet, das Reaktionsgemisch in den Destillationsapparat übergegossen und das Rohr mit wenig Wasser ausgespült. Das Wasser im Wasserdampfentwickler wird zum Sieden gebracht und die Heizung derart eingestellt, daß in 10 min 150 ml Destillat übergehen (vorher ausprobieren!). Zunächst läßt man den Dampf durch den unteren Tubus des Mantels entweichen, um das Reaktionsgemisch vorzuheizen und die Kondensation des Wassers zu vermeiden.

Nach dem Abdestillieren von 150 ml wird das Destillat mit der Äthylaminlösung alkalisiert und auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft. Der Rest wird in 1 ml Wasser aufgelöst und auf das chromatographische Papier aufgebracht. Gleichzeitig trägt man das Gemisch der Testsubstanzen auf. Das Chromatogramm wird mit der mit n-Butanol gesättigten 0,1 n wäßrigen Äthylaminlösung entwickelt, und zwar 10—12 St durch absteigende und 20—22 Std durch aufsteigende Chromatographie. Die absteigende Chromatographie eignet sich zur Analyse alicyclischer Kohlenwasserstoffe, die aufsteigende Chromatographie zur Analyse aromatischer Kohlenwasserstoffe. Dann wird das Chromatogramm 10 min bei 95° C getrocknet, mit 0,01%iger alkoholischer Ninhydrinlösung besprüht und wieder in den Trockenschrank eingelegt, wobei man die Entwicklung der Flecke verfolgt. Zum Schluß wird das Chromatogramm in 1%ige Kupfernitratlösung eingetaucht und auf der Luft getrocknet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der an Modellsubstanzen ausgeführten Versuche zeigen die Möglichkeit, den oxydativen Abbau der am Kohlenstoffring gebundenen Alkylgruppen in bestimmten Fällen zu ihrer Identifizierung analytisch auszunutzen.

Bei der Oxydation der *Alkylcyclohexane* mit Chromsäure findet die Spaltung der Kette am tertiären Kohlenstoffatom, bei den 1-Alkylcyclohexenen am doppelt gebundenen Kohlenstoffatom, statt. Die gebildete Carbonsäure wird zum Teil stufenweise bis zu Essigsäure abgebaut. Auf dem Chromatogramm erscheinen die Flecke aller Säuren und zwar von der Essigsäure bis zur höchsten Säure, welche um ein Kohlenstoffatom reicher ist als die betreffende Alkylgruppe. Bei der Oxydation der *Alkylbenzole* spaltet sich die Seitenkette zwischen dem ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom; dabei bilden sich Benzoesäure und eine Fettsäure; die letzte wird teilweise weiter bis zur Essigsäure abgebaut. Auf dem Chromatogramm erscheinen die Flecke der Benzoesäure und aller Fettsäuren von der Essigsäure bis zur höchsten Säure, welche um ein Kohlenstoffatom ärmer ist als die betreffende Alkylgruppe.

Die Ausbeuten an den flüchtigen Säuren bei der Oxydation hängen von den Reaktionsbedingungen, Temperatur, Erhitzungsdauer und Konzentration der Chromsäure sowie von der Struktur des Kohlenstoffrestes ab, an den die Alkylgruppe gebunden ist. Die mit Äthylcyclohexan ausgeführten Versuche (Tab. 4) zeigen, daß die Temperatur die Ausbeute an flüchtigen Säuren am meisten beeinflußt; die Oxydationsdauer hat einen geringeren, die Konzentration der Chromsäure fast gar keinen Einfluß.

Die Reaktionsbedingungen, bei denen sich die größte Ausbeute an den gesamten flüchtigen Säuren ergibt, müssen allerdings für die Ausbeute der höchsten Fettsäure nicht optimal sein. Diese wird durch zwei gegensätzlich wirkende Vorgänge beeinflußt, nämlich einerseits durch die Spaltung des alicyclischen Ringes bzw. die Abspaltung der Seitenkette von dem aromatischen Ring und andererseits durch den Abbau der primär gebildeten Fettsäure. Je schneller der erste Vorgang im Verhältnis zu dem zweiten verläuft, desto mehr wird von der für die Identifizierung maßgebenden Fettsäure gebildet, welche der betreffenden Alkylgruppe entspricht. Da die Geschwindigkeit des Oxydationsabbaues der Fettsäuren mit der Kettenlänge wächst, findet für dieselbe Substanz bei bestimmter Kettenlänge unter bestimmten Reaktionsbedingungen ein Ausgleich der Geschwindigkeit beider Reaktionen statt. In einem Zeitabschnitt wird soviel der höchsten Säure abgebaut, als von ihr neu gebildet wird. Aus einer Substanz, deren Kette länger als diese „kritische" Kettenlänge ist, kann überhaupt keine höchste Fettsäure im Reaktionsgemisch verbleiben. Dadurch ist die obere Grenze der Größe der auf diese Weise identifizierbaren Alkylgruppe gegeben.

Von den untersuchten Typen der Modellsubstanzen wird der ungesättigte alicyclische Ring an der Stelle der Doppelbindung am leichtesten gespalten. Die Oxydation der 1-Alkylcyclohexene verläuft bereits bei niedriger Temperatur schnell; das Reaktionsgemisch verfärbt sich in kurzer Zeit dunkel und die organische Phase schwindet. Das 1-n-Butylcyclohexen liefert unter den Standardbedingungen (90 min, 120° C, Chromsäuregemisch nach GARBERS) eine zur chromatographischen Identifizierung genügende Menge Valeriansäure. Alkylbenzole werden schwieriger oxydiert. Unter den Standardbedingungen ist noch die aus n-Hexylbenzol abgespaltene Valeriansäure mit Sicherheit nachweisbar, dagegen gelingt der Nachweis der Capronsäure aus n-Heptylbenzol nicht mehr. Die Alkylcyclohexane werden am schlechtesten oxydiert, was mit Rücksicht auf die beträchtliche Resistenz des gesättigten Ringes begreiflich ist. Nach der Oxydation des n-Butylcyclohexans erscheinen auf dem Chromatogramm nur Spuren von Valeriansäure; sie ist offenbar fast ebenso rasch abgebaut worden als neu entstanden.

Die größere Beständigkeit der gesättigten Ringe im Vergleich zu den ungesättigten, welche eine Doppelbindung an dem eine Alkylgruppe tragenden Kohlenstoffatom enthalten, ist im Einklang mit den bei dem oxydativen Abbau der C-Methylgruppen gewonnenen Erfahrungen.

Die Ausnutzung der Oxydation von cyclischen Kohlenwasserstoffen mit Chromsäure zur Identifizierung höherer, als Seitenketten vorhandener Alkylgruppen, ist nicht nur durch die Stabilität der entstehenden Fettsäuren, sondern auch durch das Prinzip der Methode begrenzt. Erstens kann bei der Anwesenheit zweier oder mehrerer Alkylgruppen auf diese Weise nur die größte Alkylgruppe bestimmt werden. Ferner ist die Methode zur Identifizierung nur der geraden und gesättigten Seitenketten verwendbar. Bei verzweigten und ungesättigten Alkylgruppen werden die Verhältnisse kompliziert. Die Spaltung der Kette findet nämlich auch an der Stelle der Verzweigung oder der Doppelbindung statt. Die höchste, durch die Oxydation eines cyclischen Kohlenwasserstoffes mit verzweigter oder ungesättigter Seitenkette gebildete flüchtige Säure, wird eine kleinere Anzahl der Kohlenstoffatome haben als die aus einem isomeren Kohlenwasserstoff mit gerader Kette entstandene Säure und wird in keiner einfachen Beziehung zu der Größe der Alkylgruppe sein. Zum Beispiel ist nach der Oxydation der Isoalkylbenzole (mit der am Ende verzweigten Seitenkette) ohne Rücksicht auf die Kettenlänge im Destillat nur die Benzoesäure und Essigsäure zu erwarten.

Obwohl das Verfahren nicht universell ist, kann es in Verbindung mit anderen chemischen oder physikalisch-chemischen Methoden (Elementaranalyse, Bestimmung der physikalischen Konstanten) in manchen Fällen zu Konstitutionsaufklärungen beitragen, z. B. können die beiden isomeren Propylbenzole, das n-Propylbenzol und das Isopropyl-

benzol eindeutig unterschieden werden. Durch Oxydation des n-Propylbenzols mit Chromsäure entstehen nämlich Essigsäure und Benzoesäure, wogegen das Isopropylbenzol nur Benzoesäure ergibt (Abb. 2).

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode zur Identifizierung der als Seitenketten in alicyclischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen vorhandenen höheren n-Alkylgruppen entwickelt. Die Methode beruht auf dem oxydativen Abbau der Kette mittels Chromsäure und Schwefelsäure unter milden Bedingungen, wobei ein Gemisch der Fettsäuren entsteht. Die Säuren werden mit Wasserdampf abdestilliert, in Äthylammoniumsalze übergeführt und diese der papierchromatographischen Trennung unterworfen. Die höchste, durch Oxydation der alicyclischen Kohlenwasserstoffe gebildete Säure hat ein Kohlenstoffatom mehr als die höchste der anwesenden Alkylgruppen. Dagegen hat die höchste durch Oxydation der Benzolkohlenwasserstoffe gebildete Säure ein Kohlenstoffatom weniger als die Alkylseitengruppe; außerdem entsteht hier Benzoesäure. Das Verfahren wurde an 1-Alkylcyclohexenen, Alkylcyclohexanen (Alkylgruppen C_1 bis C_4) und Alkylbenzolen (Alkylgruppen C_3 bis C_7) geprüft.

Literatur

[1] Garbers, C. F., H. Schmid u. P. Karrer: Helv. chim. Acta **37**, 1337 (1954); vgl. diese Z. **146**, 41 (1955). — [2] Kuhn, R., u. F. L'Orsa: Z. angew. Chem. **44**, 847 (1931); vgl. diese Z. **97**, 130 (1934). — [3] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935). — [4] Linquist, B., u. T. Størgärds: Acta chem. scand. **7**, 87 (1953). — [5] Long, A. G., J. R. Quayle and R. J. Stedman: J. chem. Soc. (London) **1951**, 2197; vgl. diese Z. **155**, 298 (1957). — [6] L'Orsa, F.: Über die Oxydation organischer Verbindungen mit Chromsäure. Promotionsarbeit, Weida (Thür.) 1931. — [7] L'Orsa, F.: Promotionsarbeit, S. 23. — [8] Pregl, F., u. H. Roth: Quantitative organische Mikroanalyse, 6. Aufl., S. 251. Wien: Springer 1949. — [9] Schöniger, W., H. Lieb u. M. G. El Din Ibrahim: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 96; vgl. diese Z. **143**, 367 (1954). — [10] Vogel, A. I.: Practical Organic Chemistry, 3. Aufl. S. 517. London: Longmans Green Co. 1956. — [11] Zelinsky N.: Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2880 (1901).

Prof. Dr.-Ing. M. Jurečeк, Chemisch-Technische Hochschule Pardubice (ČSR)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Flammenphotometrie. Die *mannigfaltigen Störungen, die bei der flammenphotometrischen Analyse auftreten,* lassen sich nach J. Fischer und A. Doiwa[1] in Einflüsse auf die Zahl der anregbaren Atome (primäre Störungen) und die physikalisch bedingten Störungen, wie Fremdlicht oder Tropfengröße (sekundäre Störungen) einteilen. Während viele sekundäre Störungen allein durch apparative Maßnahmen beseitigt werden können, berichten die Verff., daß durch Zugabe von

Schwefelsäure (1 Vol-%) die Störung durch Veränderung der Tropfengröße beseitigt werden kann. (Beispiel: Natriumemission in Abhängigkeit von verschiedenen Mengen Salzsäure bzw. Kaliumchlorid.) Für die primären Störungen wird zunächst eine Deutung gegeben, die auf Betrachtungen des Dissoziationsgleichgewichtes der Salzmoleküle und des Ionisationsgleichgewichtes der Metallatome fußt. Diese Gleichgewichte sind von der Flammentemperatur und der Konzentration der eingestäubten Lösung abhängig. Für alle Moleküle gibt es einen für die Anregung der Metallatomlinien optimalen Temperaturbereich. Als „Normalisator" der primären Störungen schlagen die Verff. Caesium vor, das wegen seiner geringen Ionisationsenergie bereits bei kleinen Konzentrationen dominierend die Flammentemperatur festlegt und damit stabilisierend wirkt. Außerdem wird das Arbeiten bei stark verdünnten Lösungen empfohlen. Nicht beseitigt werden durch die Caesiumzugabe die Störungen von Aluminium auf Calcium, da sich hierbei das thermisch stabile Calciumaluminat bildet, das die Calciumemission herabsetzt. Ähnlich wie bei Aluminium liegen die Verhältnisse bei Störungen durch Bor, Eisen, Chrom, Mangan, Wolfram, Molybdän und Uran.

[1] Spectrochim. Acta **11**, 28—34 (1957). Univ. u. Metallges. A. G. Frankfurt/Main.
F. Rosendahl

Eine Anordnung zur gleichzeitigen Messung des p_H-Wertes während einer spektralphotometrischen Messung beschreiben H. E. Boaz und J. W. Forbes[1]. Die normale Küvette des Cary-Spektralphotometers, Modell 11, enthält in gegenüberliegenden Ecken eine Glaselektrode (Beckman Nr. 19167) und eine Kalomelelektrode (Nr. 19168). Sie werden durch enge Bohrlöcher in einem Deckel aus plastischem Material so geführt, daß stets dieselbe Stellung eingenommen wird. In den beiden anderen Ecken befinden sich die zur Capillare ausgezogenen Enden zweier Büretten unter einem Winkel, der es erlaubt, die Bürettenhähne außerhalb der Zellenanordnung zu bedienen. Die Büretten sind vertikal zum Einlassen der Titrierflüssigkeit (Säure oder Base) verschiebbar. In der Küvette befindet sich ein Magnetrührer (5 mm), der von einem Motor außerhalb des Gehäuses betrieben wird. Durch ein Rohr aus Edelstahl (⌀ 1 mm) kann laufend mit Lösungsmittel gesättigter Stickstoff auf die Oberfläche der Meßlösung geleitet werden. Mit einer etwas verbesserten Ausführung im Cary-Modell 14 konnten mit dieser Anordnung sehr gute Ergebnisse für p_K-Bestimmungen erhalten werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 456 (1958). Eli Lilly a. Co., Indianapolis, Ind. (USA).
H. Specker

Gaschromatographie. C. Mousseбois und G. Duyckaerts[1] berichten über einen *Gaschromatographen*, bei dem der Austritt der einzelnen Fraktionen über die *Radioaktivität der Komponenten* bestimmt wird. An das Säulenende ist eine Capillare angeschlossen, die in ein Dewargefäß eintaucht. Dort kehrt sich die Strömungsrichtung um, und das Gas verläßt den Chromatographen. Das Dewargefäß sitzt in der Scintillationsküvette. — Die Wirkungsweise des Empfängers wurde in Verbindung mit einer 1,20 m langen Säule (innerer ⌀ 5 mm), gefüllt mit Dinonylphthalat auf „Fire-brick" (48—60 mesh), an Hand der Trennung von 5 Alkyljodiden geprüft. Diese Verbindungen wurden mit Radiojod ^{131}J (Periode 8 Tage, β (0,6 und 0,3 MeV), γ (0,08 und 0,7 MeV) synthetisiert. Bei einer Arbeitstemperatur von 100° C und einer Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Stickstoff von 16 ml/min wurde eine befriedigende Registrierung der Trennung erreicht. Die lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Retentionsvolumens und der C-Zahl konnte so ebenfalls für die *primären n-Alkyljodide* und die *primären iso-Alkyljodide* bestätigt werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 200—201 (1958). Univ. Lüttich (Belgien).
D. Jentzsch

Die Anwendung des Massenspektrometers zur Bestimmung der Trennleistung chromathermographischer Geräte empfehlen N. M. Turkel'taub und L. Ju. Abramovič[1]. Mit der beschriebenen Versuchsanordnung haben Verff. *Gemische ungesättigter und gesättigter niederer Kohlenwasserstoffe (C_2—C_5) neben Distickstoffmonoxyd* getrennt und die einzelnen Komponenten nebeneinander im Massenspektrometer nachgewiesen. Ebenso lassen sich die verschiedenen *Butan- und Butenisomere* trennen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 43—47 (1958) [Russisch] (Mit engl. Zus.fass.). Allunions Inst. Geologie, Erdöl, Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

A. Zlatkis[1] berichtet über *gaschromatographische Trennungen isomerer Hexane* mit verschiedenen heterocyclischen Aminen als stationärer Phase bei Zimmertemperatur. Die Trennung von 2,3-Dimethylbutan und 2-Methylpentan gelingt in 15 min, alle Hexanisomeren können in weniger als 30 min aufgetrennt werden. Der Trenneffekt der beiden Isomeren wird stark von der Art des als stationäre Phase verwendeten heterocyclischen Amins beeinflußt. Bei Verwendung von Chinolin wird nur eine teilweise Trennung erreicht, mit einer Mischung aus Chinolin und Brucin ist der Trenneffekt besser. Mit Isochinolin wird die beste Auflösung erreicht. Mit dem Gemisch Chinolin-Brucin als stationärer Phase können sowohl Naphthene als auch Paraffine bei 25° C gut getrennt werden. Es wurde eine synthetische Mischung aus 9 Komponenten in 45 min aufgetrennt: *Isopentan, n-Pentan, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methylpentan, 3-Methylpentan, Cyclopentan, 2,4-Dimethylbutan, Methylcyclopentan* und *Cyclohexan* (in der Reihenfolge des Austritts). Zur Trennung von *n-Hexan* und *Cyclopentan* wird es unter diesen Bedingungen notwendig, entweder bei 0° C (Auftrennung nicht vollständig) zu arbeiten und eine Chinolin-Chininmischung als stationäre Phase zu gebrauchen oder einer mit Isochinolin beschickten Säule eine etwa 90 cm lange Squalan-Säule (3 Gew.-% auf Celite) vorzuschalten. Letztere hält das n-Hexan gegenüber dem Cyclopentan zurück. — Als Gaschromatograph diente ein Burrell-Kromo-Tog, Modell K 2. Die Wärmeleitfähigkeitszellen waren auf 40° C thermostatisiert. Als Trägergas wurde Helium mit einer Fließgeschwindigkeit von 44 bzw. 70 ml/min verwendet. Die benutzten Glassäulen waren 250 cm lang und hatten einen inneren Durchmesser von 5 mm. Von den Aminen wurden 40 Gew.-% auf Celite (Chromosorb, 35—50 mesh, Johns-Manville Co.) aufgetragen. Bei den Säulenfüllungen mit gemischten stationären Phasen (Chinolin-Brucin, Chinolin-Chinin) betrug das Verhältnis von Chinolin zu Alkaloid 7:1. Die Amine wurden mit Äther auf das Trägermaterial aufgebracht. Wegen der leichteren Handhabung wurde den Chinolin-Chininsäulen gegenüber den mit Chinolin-Brucin gefüllten der Vorzug gegeben. Andere Mischungen — wie z. B. Chinolin-Oxin und Chinolin-Carbazol — hatten keinen nennenswerten Einfluß auf die Trennung des 2,3-Dimethylbutans und 2-Methylpentans.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 332—333 (1958). Univ. Houston, Tex. (USA).
D. Jentzsch

Die gaschromatographische Trennung von Mono- und Dibromalkanen (u. a. *Äthyl-, i-Propyl-, n-Propyl-, i-Butyl-, n-Butylbromid, 1,1-Dibromäthan, 1,2-Dibromäthan, 1,2-Dibrompropan, 2-Brompentan, 1-Brom-3-methylpentan* und *1-Bromhexan*) führt W. H. McFadden[1] unter Verwendung von „Tween 60" (Polyoxyäthylensorbitanmonostearat, Atlas Powder Co.) und Siliconöl „SF-96(40)" als stationären Phasen durch. Der Trenneffekt ist bei Kombination beider stationärer Phasen am besten. Es ist dabei ohne Einfluß auf die Ergebnisse, ob die beiden stationären Phasen hintereinander in zwei Säulen angeordnet sind oder die beiden Substanzen vor dem Auftragen auf das Trägermaterial gemischt werden. Eine Mischung aus

90% Siliconöl und 10% Tween 60 erweist sich als besonders vorteilhaft. Beim Auftragen der Siedetemperaturen als Funktion des Logarithmus der Retentionszeiten ergeben sich bei Verwendung des Siliconöls allein drei schwachgekrümmte Kurvenzüge für die Monobromalkane, die 1,1- und 1,2-Dibromalkane sowie die 1,3-, 1,4-, 1,5- und 2,5-Dibromalkane. Die Trennung erfolgt dabei im wesentlichen nach den Siedepunkten. Mit dem polareren Tween 60 gelingt es demgegenüber besser, die Verbindungen entsprechend ihrer Strukturunterschiede zu trennen. — Als Gaschromatograph diente ein Burrell Kromo-Tog, K 2. Das Trägergas war Helium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 50 ml/min. Die Säulenlänge betrug 2,5 m. 100 g Trägermaterial (Firebrick, Johns-Manville, C-22, 40—60 mesh) waren mit 40 g stat. Phase bzw. einer Mischung beider Phasen beladen. Während eines Chromatogrammes wurde die Temperatur von 40° auf 125° C (5° C/2 min) gesteigert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 479—481 (1958). Atomic Energy Canada Ltd., Chalk River, Ont. (Canada). D. Jentzsch

F. Dupire und G. Botquin[1] beschreiben die gaschromatographische qualitative und quantitative *Analyse schwerer Teeröle* (naphthalinische Öle, Waschöle, anthracenische Öle) mit Hilfe eines selbstgebauten, für die hohen Arbeitstemperaturen von 185°—295° C besonders geeigneten Apparates. — *Aufbau der Apparatur.* Die Säule besteht aus einem Pyrex-Rohr (⌀ 6—8 mm), das zur besseren Dichtung fest mit dem übrigen Rohrsystem verschmolzen ist. Die als Detektoren benutzten Katharometer bestehen aus Platindrähten (0,02 mm × 10 cm, R = 25 Ohm), die in Pyrex-Rohren (6 mm ⌀) eingeschmolzen sind. Die Empfänger befinden sich mit im geheizten Säulenraum und sind mit der Säule verschmolzen. Die Wheatstonesche Brücke wird mit einer Heizspannung von 11 V versorgt. Mit Hilfe eines Recorders werden die Chromatogramme kontinuierlich aufgeschrieben. Die Proben werden in der üblichen Weise eingespritzt (feste Proben zuvor z. B. in Benzol gelöst). Der Säulenanfang ist zur schnellen Verdampfung der Substanzen mit einer Zusatzheizung (60 W) versehen. Die beschriebenen Einzelteile des Gerätes befinden sich in einem Pyrexrohr (60 mm ⌀, 1,40 m Länge). Mit Hilfe einer regelbaren Heizung (1000 W) gelingt es, die notwendige Arbeitstemperatur einzustellen (gute Außenisolierung) und über ein Thermometer zu kontrollieren. — *Arbeitsweise.* Als stationäre Phase dient Siliconfett (Dow Corning, Hochvakuumsiliconfett, USA), das auf Firebrick (Sil-0-Cell C-22 fire brick, Johns Manville, USA, 60—80 mesh) zu 30% aufgetragen wird. Eine solche Säule (2,50 m lang) kann bei 235° C mehrere Male ohne Verlust an Wirksamkeit benutzt werden. Als Trägergas wird Helium verwendet (50 ml/min). — *Qualitative Analyse.* Die 3 Ölfraktionen (Probenvolumen 5—10 µl, von 50%igen Lösungen 20 µl) werden bei einer Arbeitstemperatur von 185°, 235° bzw. 295° C untersucht. Die Identifizierung der einzelnen Banden gelingt zum Teil mit Hilfe der bei Homologen gültigen, linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus der relativen Retentionszeiten (Naphthalin = 1,0) und der Siedetemperatur. — *Quantitative Analyse.* Zur quantitativen Auswertung der Chromatogramme werden die Spitzenhöhen mit der entsprechenden Retentionszeit multipliziert. Die Eignung und Reproduzierbarkeit des Verfahrens ist mit Eichmischungen geprüft worden. Die quantitative Zusammensetzung der drei untersuchten Öle wird mitgeteilt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 282—290 (1958). Lab. Rech. S.A. Carbochimique, Tertre (Belgien). D. Jentzsch

Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie organischer Schwefelverbindungen. C. H. Amberg[1] teilte die relative Elutionszeit (bezogen auf Benzol, Toluol bzw. Äthylbenzol) von *8 Mercaptanen, 5 Sulfiden* und *11 Alkylthiophenen* mit, die aus gecrackten Destillaten kanadischen Erdöls stammten. — Die Proben wurden mit

Hilfe von Trikresylphosphat als stationärer Phase (aufgetragen auf Johns-Manville C-22 Firebrick im Gewichtsverhältnis 2:5) bei 3,60 m (35—80 mesh) bzw. 5,40 m (35—60 mesh) Säulenlänge aufgetrennt. Als Trägergas diente Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25—40 ml/min. Die Säulentemperaturen lagen zwischen 85 und 101° C. Der Überdruck am Säulenanfang betrug 1 Atm., der Druck am Säulenende 5 mm Hg-Säule. Die beiden zur Anzeige dienenden Wärmeleitfähigkeitszellen befanden sich hintereinander am Säulenende und waren durch Kühlfallen (gekühlt mit flüssigem Stickstoff) voneinander getrennt. Nach dem Ausfrieren der einzelnen Fraktionen konnten diese leicht massenspektrometrisch untersucht werden. Alle Elutionszeiten wurden durch Abziehen des „Totvolumens" korrigiert, das mit Wasserstoff unter gleichen Versuchsbedingungen bestimmt worden war.

[1] Canad. J. Chem. **36**, 590—592 (1958). Nat. Res. Council, Ottawa (Canada). D. Jentzsch

Papierchromatographie. J.-P. du Ruisseau[1] beschreibt *zwei Geräte zur Aufgabe von Proben auf Papierstreifen* für die papierchromatographische Untersuchung. Das eine Gerät wird von Hand bedient und erlaubt durch nebeneinander angeordnete Pipetten 24 Proben gleichzeitig auf das Papier zu bringen. Je 50 μl wäßriger Lösung können in 30 min in einen Flecken von 1 cm ∅ verwandelt werden. Ein Föhn gestattet, mit warmer oder kalter Luft das Eintrocknen zu beschleunigen. Bei dem zweiten Gerät sind die Pipetten durch Mikrospritzen ersetzt, deren Kolben durch eine gemeinsame Achse angetrieben werden; dadurch ist ein automatisches Arbeiten möglich. Bei einem Fleckendurchmesser von 1—1,5 cm können 700 μl in 2 Std aufgebracht werden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 455—456 (1958). Nat. Inst. Health, Bethesda, Md. (USA). D. Jentzsch

Zur papierchromatographischen Trennung hydrophober Substanzen verwendet F. Micheel[1] *Celluloseester-Papiere.* Auf Grund der Beobachtung, daß sich Cellulosefasern unter Erhaltung der Faserstruktur acetylieren oder nitrieren lassen, wird Cellulosepapier mehr oder minder stark mit Carbonsäuren verestert und nach dem Veresterungsgrade und der Natur der Säure Papiere verschiedensten Grades an Hydrophobie hergestellt. In solchen Papieren ist die hydrophobe Celluloseesterphase die stationäre Phase, während die hydrophile Flüssigkeitsphase wandert. Für die Verwendbarkeit werden zahlreiche Beispiele angegeben. Mittels Acetylcellulosepapier lassen sich partiell oder vollständig *acetylierte Zucker* trennen, die Flecke werden durch Besprühen mit Hydroxylamin- und Eisen(III)-chloridlösung entwickelt. Auf demselben Papier gelingt die Trennung *aromatischer Amine* und *hydrophober Farbstoffe.* Auf Benzoylpapier gelingt die Trennung *aliphathischer Amine* nach Überführung in ihre 2,4-Dinitrophenylderivate. Trotz des geringen Unterschiedes zwischen *Cholsäure* und *Desoxycholsäure* ist ihre Trennung auf Acetylpapier möglich. Männliche und weibliche *Sexualhormone*, *Fettsäuren*, *Fette* lassen sich ebenfalls trennen. Versuche über den Gang der R_f-Werte auf Papieren von wachsendem Acetylgehalt erbrachten, daß die Acetylcellulose selbst am Lösungsvorgange beteiligt ist. Dieses Verfahren hat sich so gut bewährt, daß zur Charakterisierung von Stoffen die R_f-Werte neben anderen Konstanten brauchbar sind.

[1] Acta chim. Acad. Sci. hung. **12**, 331—345 (1957). Univ. Münster i. W. J. Plank

Zur Trennung von Stoffen mit sehr ähnlichen Eigenschaften mittels Verdrängung von Ionenaustauschern entwickelt B. Trémillon[1] in zwei Arbeiten theoretische Grundlagen zur Ausbreitung der Isochronen (Kurven der Konzentrationsverteilung

in einer Säule zu einem bestimmten Zeitpunkt) und zur Höhe der theoretischen Böden[2]. Es ist allerdings notwendig, für jede Trennung diese Höhe experimentell zu bestimmen, aber die Austauschreaktionen müssen nicht sehr quantitativ verlaufen; es können trotzdem saubere Trennungen durchgeführt werden. Die Anwendung auf analytische Aufgaben erscheint wegen der erforderlichen Zeiten nicht sehr lohnend. Verf. behandelt als Beispiel die Trennung Ni^{2+}—Co^{2+}.

[1] Bull. Soc. chim. France **1958**, 502—508, 508—511. École de Phys. et de Chim. Paris. — [2] Siehe auch Coursier, J., u. J. Huré: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 272 (1958); vgl. diese Z. **164**, 421 (1958). R. Klement

Eine Empfindlichkeitssteigerung chromatographischer Bestimmungen erzielt S. P. Jankov[1] durch *Anlegen einer Gleichspannung* an die chromatographische Säule, in welcher ein elektrolytischer Leiter vorhanden sein muß. Am Beispiel des *Nitritnachweises* demonstriert Verf. die erzielbaren Empfindlichkeitssteigerungen: In die Säule, die neben dem Absorbenten [SiO_2 oder Al_2O_3] Reagentien zum Nitritnachweis enthält, tauchen von beiden Seiten zwei Platinelektroden, die bis auf einen Abstand von 1—1,5 cm genähert werden. Man gibt aus einer Mikropipette 0,05 ml der Untersuchungslösung auf die Säule und dazu (wenn zur Reaktion notwendig) 0,05 ml 5 n Essigsäure. Nitrit wird durch Auftreten einer farbigen Zone nachgewiesen. Verf. gibt folgende Empfindlichkeitssteigerungen für verschiedene Säulenfüllungen an:

Säulenfüllung		Nachweisgrenze ($\mu g\ NO_2^-$) ohne angelegte Spannung	Nachweisgrenze ($\mu g\ NO_2^-$) mit Spannung	angelegte Spannung V
α-Naphthylamin:Sulfanilsäure:SiO_2	1:1:10	0,01	0,01	25
α-Naphthylamin:Sulfanilamid:SiO_2	1:1:10	0,04	0,02	15
α-Naphthol:Sulfanilsäure:Al_2O_3	1:1:10	0,12	0,05	20
β-Naphthol:Sulfanilsäure:SiO_2	1:1:10	0,16	0,16	15
N-Nitroanilin:α-Naphthylamin:SiO_2	1:1:20	0,2	0,08	15—20
N-Nitroanilin:β-Naphthol:SiO_2	1:1:20	1,0	0,16	15—20

Verf. führt die Empfindlichkeitssteigerung auf eine Anreicherung im Anodenraum zurück.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 257—258 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Bulgarien. H. Wunderlich

Papierelektrophorese. A. K. Majumdar und B. R. Singh[1] haben ihre Untersuchungen über die elektrochromatographische Trennung von Metallionen[2] auf die *Papierelektrophorese der Metalle der Kupfer- und Zinngruppe* ausgedehnt und die in Tab. 1 zusammengestellten Ergebnisse mitgeteilt:

Tabelle 1

Elektrolytlösung (0,1 n)	Wanderung (+ anodisch, — kathodisch, : Startpunkt)
HNO_3	: As, Sn —; : Sb, Sn —
H_3PO_4	: Bi, Hg, Cu —; : Bi, Hg, Cd —
	: Pb, Hg, Cd —; : Pb, Hg, Cu —; : Sn, As —
$HClO_4$	: Hg, Bi, Cd, Pb —; : Hg, Bi, (Cd, Cu) —
HCl	+ Hg, Bi : (Cd, Pb), Cu — : As, Sn —; : Sb, Sn —
NH_4Cl	+ Hg : Bi (Cd, Pb, Cu) —
NaCl	+ Hg : Bi (Cd, Pb), Cu —
KCl	+ Hg : Bi, Cd, Pb, Cu —

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Elektrolytlösung (0.1 n)	Wanderung (+ anodisch, — kathodisch, : Startpunkt)
NaBr	+ Hg : Bi, Cu —; + Hg : Bi, Cd —
KJ	+ Hg, Cd : Cu —; + Hg, Cd : Pb —
	+ Hg, Cd, Bi :; + Sn : As —; + Sn, Sb :
Essigsäure	: Sb, Sn —
Weinsäure	: Hg, Pb, Cd —; : Hg, Cu, Cd —
	+ Bi : Cu, Cd —; + Bi : Pb, Cd —
Citronensäure	: Hg, Pb, Cd —; : Hg, Cu, Cd —
	+ Bi : Cu, Cd —; + Bi : Pb, Cd —
Oxalsäure	+ Sn : As —; + Sn, Sb :
Ammoniumoxalat	+ Sb : As —; + Sn : As —
Na-citrat	+ Bi, Pb, Hg :; + Bi, Pb, Cd :; + Cu, Pb, Cd :
	+ Cu, Pb, Hg :; + Sb, As :; + Sn, As :
Na-K-tartrat	+ Sn, As :; + Sb, As :
NH_4SCN	+ Hg : Bi, Cd —; + Hg : Bi, Pb —
	+ Hg : Cu, Pb —; + Hg : Cu, Cd —
KCN (aq.)	+ Cu, Cd, Pb :; + Cu, Cd, Bi :
	+ Hg, Cd, Bi :; + Hg, Cd, Pb :
$(NH_4)_2CO_3$	: Sb, As- ; : Sn, As —
ÄDTA (wäßr. Lsg.)	+ Sb : As —
ÄDTA (p_H 4,8)	+ Sb, As :

In einer weiteren Mitteilung berichten A. K. Majumdar und B. R. Singh[3] auch über die Ergebnisse der papierelektrophoretischen *Trennversuche an Metallen der dritten Gruppe* (Tab. 2). Auch diese Ergebnisse werden kurz diskutiert.

Tabelle 2

Elektrolytlösung (0,1 n)	Wanderung (+ anodisch, — kathodisch, : Startpunkt)
HCl	: Zr, Ti —; : Zr, (Fe, Al) —; : Zr, (Fe, Cr) —
	: Zr, (U, Fe) —; : Zr, (Th, Cr) —
NH_4Cl	: Ti, U, Be —; : Zr, U, Be —; : Th, U, Be —
	: U, Al, Be —
KCl	: Zr, Th, U, Al —; : Zr, Th, U, Be —
	: Ti, (Th, U), Be —; : Ti, (Th, U), Al —
HNO_3	: Th, Zr —; : Zr, Ti —; : Cr, (U, Zr) —
NH_4NO_3	: Zr, U, Be —; : Ti, U, Be —; : Ti, Th, Be —
	: Zr, (Th, U), Be —
CH_3COONH_4	: Al, Be —; : Cr, Al —; : Fe, Al —; + U : Th, Be —
	+ U : Zr, Al —; + U : (Th, Al) —; + U : Zr, Be —
KJ	: U, Al, Fe —; : Ti, (Al, Fe) —; : Zr, Al, Fe —
$Na_2S_2O_3$	+ U : Zr, Al, Fe —; + U : (Th, Al), Fe — : Ti, Al, Fe —
NH_4SCN	: Zr, U, (Al, Be) —; : Zr, Th, (Al, Be) — : Th, U, Be —
NaOH oder Na_2CO_3	+ Al (Mischung von Be, Ti, Zr, Th, U, Fe, Cr) :

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 220—223 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). — [2] Majumdar, A. K., u. H. G. Mukherjee: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 547 (1956); vgl. diese Z. **157**, 441 (1957); Majumdar, A. K., u. M. M. Chakrabartty: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 228 (1957); vgl. diese Z. **162**, 47 (1958); Majumdar, A. K., u. B. R. Singh: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 541 (1957); vgl. diese Z. **163**, 363 (1958); Mukerjee, H. G.: diese Z. **159**, 287 (1957/58) u. dort angegebene frühere Literatur. — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 224—225 (1958).

K. Cruse

Z. Pučar[1] hat frühere Ergebnisse[2] der *Starkstrompapierelektrophorese von Halogenokomplexen des Hg, Bi, Cd, Pb und Cu* ergänzt und die exponentielle Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Komplexbildnerkonzentration ausnutzend neu graphisch dargestellt, so daß sich aus Kurven-Neigungen, -Parallelitäten und -Knickpunkten übersichtliche Aussagen über die Komplexbildung ableiten lassen. Trennungen von Hg — Bi — Cd — Pb — Cu gelingen am besten in 0,5 n Kaliumbromidlösung (20,4 V/cm, 56 mA/1,5 cm, 0,7 Std) oder in 0,5 n Bromwasserstoffsäure (12,86 V/cm, 85 mA/1,5 cm, 1 Std), wie systematische Versuche in KCl-, KBr- und HBr-Lösungen abgestufter Konzentration beweisen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 290—294 (1958). Inst. „Ruđer Bošković", Zagreb (Jugoslawien). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 476, 485 (1957); vgl. diese Z. **163**, 287 (1958). K. Cruse

Die Hochvoltelektrophorese behandelt H. Michl[1] in einem umfassenden Sammelreferat mit über 140 Literaturangaben. Beschrieben werden Apparate mit flüssigen und mit festen Wärmeaustauschern, die notwendigen Pufferlösungen und verwendeten Lösungsmittel und schließlich werden die bei der Hochvoltelektrophorese auftretenden Fehler und ihre Behebung erörtert. Ausführlich sind die bisherigen Untersuchungsergebnisse an Aminosäuren, Peptiden, Proteinen, biogenen Aminen, an Kohlenhydraten und mehrwertigen Alkoholen, Cycliten, Purinen, Nucleosiden und Nucleotiden, an organischen Säuren, Alkaloiden und anorganischen Ionen zusammengestellt. Abschließend wird auf die Heranziehung der Hochvoltelektrophorese zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten und zu Fragen des Aufbaus und der Synthese organischer Verbindungen hingewiesen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 93—121 (1958). Univ. Wien. K. Cruse

Der Einsatz chromatographischer und elektrophoretischer Methoden zur Trennung von Isotopen wird von M. Chemla[1] zusammenfassend dargestellt. An Hand zahlreicher Beispiele aus der Literatur zeigt der Verf. den Stand der laboratoriumstechnischen Verfahren, ihre theoretischen Grundlagen und die damit erzielten Erfolge bei der Trennung bzw. Anreicherung von Isotopen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 2—23 (1958). Physique et Chimie Nucléaires, Collège de France, Paris (Frankreich). H. Hartkamp

Die grundsätzlichen Zusammenhänge bei der Potentiometrie bei konstantem Strom hat R. Gauguin[1] zusammengestellt und diskutiert, speziell für Fällungsreaktionen und Redoxtitrationen. Zur Anwendung der Methode werden in Anlehnung an die idealen Bedingungen, die aus Polarisationskurven abgeleitet werden, und mit Rücksicht auf die beträchtlich erhöhte Empfindlichkeit bei Messungen an zwei Indicatorelektroden (also ohne Bezugselektrode) als optimale Bedingungen für die Praxis angegeben: Eine Spannungsquelle von mindestens 2 V und ein Strombegrenzungswiderstand von beträchtlich mehr als 200 K Ω. Als besondere Vorteile der Methode werden hervorgehoben, daß ohne Bezugselektrode gearbeitet wird, daß auch nur schwach elektroaktive Substanzen empfindlicher als nach der klassischen Potentiometrie titriert werden können und daß sich auch einfach eine Automatisierung der Analysen einrichten läßt, wenn der Spannungsabfall am Begrenzungswiderstand als Steuerungsgröße verwendet wird. Die erreichbare Genauigkeit liegt in der Regel bei 0,5%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 29—39 (1958). Cie Pechiney, Aubervilliers, (Frankreich). K. Cruse

Neue chronopotentiometrische Messungen im Schmelzfluß haben H. A. Laitinen und H. C. Gaur[1] in Fortsetzung der Messungen von H. A. Laitinen und W. S. Ferguson[2] im eutektischen Gemisch von Kaliumchlorid und Lithiumchlorid

bei 450° C ausgeführt. In der bereits beschriebenen[2] Anordnung werden die Messungen insbesondere auf Übergangszeiten $\tau < 1$ sec beschränkt, die oscillographisch verfolgt und bestimmt werden. Die Reproduzierbarkeit der Messung in $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ m Lösung von Cadmiumchlorid wird bei einer Stromdichte von $1{,}56 \cdot 10^{-2}$ A/cm² zu 0,7 sec $\pm$ 1,4% ermittelt. Gemessen wird stets gegen eine Pt-Bezugselektrode (Folie) in 0,1 m Pt^{II}-Lösung. Als Indicatorelektroden werden in der Form und in der Größe absichtlich variierte Platindraht- und Platinfolie-Elektroden untersucht. Zahlreiche Versuche an $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ bis $7{,}3 \cdot 10^{-2}$ m $CdCl_2$-, $CoCl_2$-, $PbCl_2$- und TlCl-Lösungen liefern völlig lineare Proportionalität von $i \cdot \tau^{1/2}$, und damit (in der gleichen Reihenfolge) die „Übergangszeitkonstanten" $(i \cdot \tau^{1/2})/c$ von 0,83 $\pm$ 0,02, 0,90 $\pm$ 0,03, 0,95 $\pm$ 0,04 und 0,59 $\pm$ 0,02 mA · cm · $sec^{1/2}$ · mol^{-1}. Als Diffusionskoeffizienten werden ermittelt 2,08, 2,42, 2,18 und $3{,}88 \cdot 10^{-5}$ cm^2 sec^{-1}.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 1—13 (1958). Univ. Urbana, Ill. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 4 (1957); vgl. diese Z. **159**, 131 (1957/58). K. Cruse

Coulometrie. F. Čůta[1] hat in einer gedrängten Übersicht den *derzeitigen Stand der Coulometrie* beschrieben. Mit über 30 Literaturhinweisen wird auf sämtliche methodischen Möglichkeiten (konstanter Strom, konstantes Potential, Strommengenmessungen, Endpunktsbestimmungen) und die erreichbaren Genauigkeiten hingewiesen. Hervorgehoben werden als größte Vorteile die Anwendbarkeit zu Mikroanalysen und die hohe Genauigkeit der Methode von 0,1%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 45—50 (1958). Inst. f. Chem. Technologie, Prag (ČSR). K. Cruse

P. S. Tutundžić[1] weist erneut auf die Vorteile der *Verwendung des Coulombs als universelle Urtitersubstanz* hin und ergänzt frühere Begründungen[2] durch eine Erörterung der inzwischen erzielten Fortschritte in der Coulometrie. Behandelt werden indirekte Methoden, jodometrische, permanganometrische, metallometrische Methoden, ferner Anwendungen zur Trennung von Isomeren, zu kinetischen Untersuchungen und die coulometrische Pufferung.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 60—68 (1958). Univ. Beograd (Jugoslawien). [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 168 (1953); **8**, 182 (1953) und Chimia **6**, 270 (1952); vgl. diese Z. **141**, 448 (1954). K. Cruse

Über die elektrolytische, anodische Entwicklung von Ag(II)-Ionen für Zwecke der *coulometrischen Titration von Vanadium, Cerium, Arsen und Oxalsäure* liegen neue Versuche von D. G. Davis und J. J. Lingane[1] vor. Als optimale Bedingungen werden ermittelt: Verwendung einer Goldanode an Stelle einer Platinanode, einer mindestens 3 m, in der Regel 5 m Salpetersäure als Anolyt und Leitsalzlösung, einer möglichst hohen Stromdichte (mindestens 2 mA/cm²) und Titration bei Eiskühlung. Unter diesen Umständen ist die Oxydation von Wasser als Nebenreaktion so gut wie vollständig unterdrückt und die Stromausbeute für die Ag^{II}-Entwicklung nahezu 100%ig. Bei Titration von Oxalsäure, Cer(III), Arsen(III) oder Vanadium(IV) in 5 m Salpetersäure und in 0,1 m Silbernitratlösung kann der Endpunkt potentiometrisch oder amperometrisch bestimmt werden, wenn die Indicator-Platinelektroden in der Blindlösung, d. h. vor Zugabe der Probelösung, anoxydiert werden, also durch einen Oxydfilm bedeckt sind und wenn die Reduktion dieses Films durch die Probe verhindert wird, indem die Elektroden erst nach geringer Überschreitung des Äquivalenzpunktes eingetaucht werden. Der Endpunkt wird dann extrapoliert. — Vanadium (1—20 mg), Arsen (1—8 mg) und Oxalsäure (2—10 mg) lassen sich auf $\pm$ 0,2% genau bestimmen; die Analyse von Cerium ist infolge der

Reaktionsträgheit weniger genau. Versuche zur Analyse von Mangan oder Chrom nach der gleichen direkten Methode sind erfolglos geblieben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 245—252 (1958). Harvard Univ., Cambridge, Mass. (USA). K. Cruse

Die Verwendung der Millicoulometrie zur Bestimmung der Elektronigkeit elektrochemischer Reaktionen, die Vor- und Nachteile dieser Methode, ihre Fehlerquellen und die Untersuchung der *Reduktion von Nitroanilin, Nitroguanidin und Nitrosoguanidin* werden von R. D. Weaver und G. C. Whitnack[1] beschrieben. Als besonderer Vorteil der Methode wird hervorgehoben, daß unter den gleichen Bedingungen wie in der Polarographie, außerdem aber sehr schnell gearbeitet werden kann. Die Wahrscheinlichkeit, daß Reduktionsprodukte während der Messung zersetzt oder hydrolysiert werden, ist dementsprechend gering. Auch ist die Möglichkeit einer anodischen Reoxydation geringer als bei der Makrocoulometrie. Der in kleinsten Volumina mögliche Fehler durch unzureichenden Konzentrationsausgleich der Lösung wird am besten durch die Integrationsmethode von G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky[2] eliminiert, die Reststromkorrektur am Polarogramm abgelesen. Erforderlich ist natürlich die Einhaltung eines Potentials, bei dem der Stromfluß dem Diffusionsstrom entspricht, gepufferte und sauerstofffreie Lösung und die Auswahl einer indifferenten Anode. Beschrieben werden einige Verbesserungen der Meßzellen von Reynolds und Shalgosky[2] bzw. von T. Meites und L. Meites[3], letztere mit getrennter Anode. Die Ergebnisse werden in den Empfehlungen zusammengefaßt, daß für die zuverlässige Anwendung eine kritische Prüfung der angewendeten Strommengenmessung und möglichst keine polarographische Konzentrationsbestimmung notwendig sind, daß es noch genauerer Untersuchungen an organischen Verbindungen bedarf, insbesondere bezüglich der Abhängigkeiten vom p_H-Wert, von der Konzentration und der verwendeten Elektrolytlösung und daß neben Messungen an Tropfelektroden gleiche Messungen an Großflächenelektroden notwendig sind.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 51—59 (1958). U.S. Naval Ordnance Test Station, China Lake, Calif. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **10**, 386 (1954); vgl. diese Z. **145**, 274 (1955). — [3] Analyt. Chemistry **23**, 1893 (1951); vgl. diese Z. **136**, 428 (1952). K. Cruse

Die coulometrisch-potentiostatische Analyse im Milligrammbereich hat H. Lüdering[1] in eingehenden Untersuchungen behandelt. Mit einem verbesserten Potentiostaten nach W. Koch und H. Lüdering[2] wird bei einer Spannungskonstanz von $\pm$ 5 mV und maximal 1 A elektrolysiert und der Stromfluß aus dem Spannungsabfall an einem Präzisionswiderstand gemessen bzw. nach Verstärkung und über einen Meßmotor direkt integriert. Geprüft wird die Methode durch Analysen reiner Eisen- und Chromatlösungen, an deren Gemischen und an der *Bestimmung von Eisen in Zinn, Eisen und Chrom in Chromcarbiden und Ferrochromproben*. Reine Eisenlösungen werden zur Analyse je nach Wertigkeit des Eisens entweder bei 500 mV reduziert oder bei 1000 mV oxydiert (in saurer Lösung), Chromatlösungen (schwach schwefelsauer) werden am besten bei 500 mV reduziert. Hier liegen die Resultate meist etwas zu niedrig, was auf Hydridbildung an der Oberfläche der Platinreaktionselektrode zurückgeführt wird. Liegen Eisen und Chrom im Gemisch vor, dann wird zunächst bei 500 mV reduziert, hierauf bei 1000 mV oxydiert. Aus der Differenz beider Strommengen wird die Chrommenge berechnet. Die genau beschriebene Analysierzelle mit Platinreaktionselektrode, mit durch Diaphragma und Agarpfropfen getrennter Platindrahtgegenelektrode in verdünnter Schwefelsäure und mit direkt über ein Diaphragma angeschlossener

Kalomelbezugselektrode wird stets durch Einleiten von Kohlendioxyd von Luft freigehalten. Die Anordnung wird mit der Analyse einer Kupfersulfatlösung geeicht, die auf 0,3% genau gelingt (10 mg in 10 ml). Die Elektrolyse wird stets so lange betrieben, bis die Stromstärke auf 0,02 mA abgesunken ist. Bei der Analyse der aufgeschlossenen Chromcarbide und Ferrochromproben liegt der Analysenfehler bei 1%.

[1] Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 173—178 (1958). Max-Planck-Inst. f. Eisenforsch., Düsseldorf. — [2] Arch. Eisenhüttenwes. **28**, 201 (1957). K. Cruse

Polarographie. I. M. Kolthoff und Y. Okinaka[1] haben eingehend die Faktoren untersucht, die bei *polarographischen Arbeiten an der rotierenden Quecksilbertropfelektrode* für den Grenzstrom maßgebend sind. Nach Angabe von drei Typen rotierender Tropfelektroden sind beschrieben: Der charakteristische Einfluß der Zugabe von Maximumunterdrückern (Gelatine) auf die Stromspannungskurve, das Ausbleiben von Maxima 1. Art in Leitsalzlösung, Maxima 2. Art, die Abhängigkeiten des Grenzstroms, der Einfluß der Tropfzeit, des Diffusionskoeffizienten und der Rotiergeschwindigkeit, schließlich der Reststrom, das Halbstufenpotential und die Art des Maximumunterdrückers. An Kupferlösung wird gezeigt, daß der Grenzstrom in sauerstofffreier 0,1 m Ammoniak-Ammoniumnitratlösung, bei 210 U/min mit 0,01—0,02% Polyacrylamid als Maximumunterdrücker und bei —0,7 V gegen die gesättigte Kalomelelektrode auf $\pm$ 0,02 μA reproduzierbar meßbar ist, daß Grenzströme $> 3\,\mu$A auf $\pm$ 1,5% genau gemessen werden können und daß der Analysenfehler in 10^{-5} n Lösung 4—5%, in 10^{-4} n Lösungen 1—2% beträgt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 83—96 (1958). Univ. Minneapolis, Minn. (USA). K. Cruse

In einer weiteren Mitteilung berichten I. M. Kolthoff, Y. Okinaka und T. Fujinaga[1] über *Untersuchungen mit der rotierenden Quecksilbertropfelektrode in Mischungen elektroaktiver Substanzen.* Zu den charakteristischen Eigenschaften dieser Elektroden zählt, daß die Höhe der Hg-Säule auf den Grenzstrom nur einen verschwindend geringen Einfluß hat, daß aber die Entfernung des siliconisierten Hg-Ausflusses aus der Capillare vom Rührmittelpunkt in der Lösung konstant gehalten werden muß. — Beschrieben werden Versuche mit Gelatine und mit Polyacrylamid als Maximumunterdrücker. Letzterer ist eindeutig überlegen, da Polyacrylamid keinerlei Metallionenkomplexe bildet. Aus vergleichenden Reststrommessungen geht hervor, daß sie nur bei positiveren Potentialen als —1,5 V auf $\pm$ 0,02 μA reproduzierbar gemessen werden können und daß der Fehler bei negativeren Potentialen auf $\pm$ 0,04 μA steigt, was auf das Zusammenwirken von Ladungsstrom und Faraday-Strom zurückgeführt wird und diskutiert ist. Die Reproduzierbarkeit der Diffusionsströme hängt vom Reststromanteil ab, sie reicht aber aus, um $1—2 \cdot 10^{-5}$ m reine Lösungen auf $\pm$ 2% zu analysieren. Ausführlich ist die Diffusionsstromabhängigkeit vom Elektrodenpotential behandelt, die bei rotierenden Quecksilbertropfelektroden sehr viel deutlicher zum Ausdruck kommt als bei der üblichen Tropfelektrode und die besonders wesentlich ist für die Analyse von Lösungen mit mehreren Depolarisatoren. Vier Methoden zur Korrektur dieser Abhängigkeit werden angegeben und an der *Bestimmung von Tl und Mn in KCl-Lösung, von Hg^{II} und Bi^{III} in Salpetersäure, von Tl und Jodat in KCl-Borax-Lösung* und *von Hg^{II} und Tl in Salpetersäure* erläutert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 295—309 (1958). Univ. Minneapolis, Minn. K. Cruse

M. Ishibashi und T. Fujinaga[1] berichten über die *Gestalt und Abhängigkeiten von Polarogrammen*, die bei linear wachsendem Stromfluß gewonnen werden. Die verwendete Apparatur ist früher beschrieben worden[2]; wesentlich dabei ist, daß mit

einem in Reihe geschalteten hohen Widerstand von über 10 Megohm polarographiert wird. Die Stromstärke steigt dann linear mit der Elektrolysierspannung. Am Polarogramm einer sauerstoffhaltigen 0,005 m Kaliumchloridlösung werden nach dieser Methode keinerlei Maxima erhalten. Die mit dem Wachstum jeden Quecksilbertropfens verbundenen Spannungsschwankungen lassen für die Potentiale bei maximaler Tropfengröße (E_{max}) ein i-E_{max}-Polarogramm entstehen, welches die gewohnte Stufenform zeigt. Die während der Lebensdauer eines Quecksilbertropfens auftretende Spannungsschwankung ist abhängig von der Stromstärke und von der Gegenwart eines (oder mehrerer) bei negativeren Potentialen reduzierbaren Stoffes, der somit *ohne* Einfluß ist auf das eigentliche Polarogramm.

An Zn- und Cu-Lösungen (in 1 m Ammoniak-Ammoniumchloridlösung) sowie an Cd-Lösungen (in 0,1 n Salzsäure) wird gezeigt, daß die Stufenhöhe wie in der gewöhnlichen Polarographie der Konzentration (bis 10^{-3} m) linear proportional ist. Der Diffusionsstrom folgt der Beziehung

$$i = 635 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot c \cdot m^{2/3} \cdot t_{max}^{1/6}.$$

Die Halbstufenpotentiale für Lösungen von Pb (in 0,1 m KCl), Cd, Zn und Cu stimmen mit den aus der üblichen Polarographie gewonnenen Werten ebenfalls überein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 112—117 (1958). Univ. Kyoto (Japan). — [2] Ishibashi, M., u. T. Fujinaga: J. Electrochem. Soc. Jap. **24**, 375, 526 (1956).

Die Polarographie in nichtwäßrigen Lösungen haben V. Gutmann und G. Schöber[1] in einem Übersichtsreferat mit 80 Literaturangaben behandelt. Nach Erörterung allgemeiner Gesichtspunkte, auch der Grenzen der Anwendbarkeit der Tropfelektrode und rotierender Elektroden sowie der oscillographischen Methode von Heyrovský werden Arbeiten zitiert, die sich mit der Polarographie in Aceton, Acetonitril, Äthylendiamin, Ameisensäure, Ammoniak, Äthylenglykol, Äthylalkohol, Anilin, Benzoylchlorid, Butylalkohol, Dimethylformamid, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Formamid, Cellosolve, Hydrazin, Methanol, Morpholin und Pyridin befassen.

[1] Angew. Chem. **70**, 98—104 (1958). Techn. Hochsch., Wien. K. Cruse

Mit oscillographisch-polarographischen Methoden untersucht Ja. P. Gochštein[1] den *Einfluß von in der Elektrolytlösung gelöstem Sauerstoff auf den Kapazitätsstrom der Leitsalzlösung und auf den maximalen Entladungsstrom der Depolarisatoren.* Die Anwesenheit von Sauerstoff führt zu Beginn des Oscillogramms zu einer geringen Verringerung des Kapazitätsstromes; bei stärker negativen Potentialen jedoch ist keine Beeinflussung der Strom/Spannungskurve durch den gelösten Sauerstoff zu beobachten. Wenn in 1 n KCl-Leitsalzlösung lediglich noch Cd^{2+}-Ionen vorhanden sind, bewirkt der gelöste Sauerstoff eine Verringerung des Grenzstromes: es tritt bei einem Potential, das dem des Cd^{2+}-Maximums benachbart ist, ein zweites Maximum auf, welches mit der Bildung von $Cd(OH)_2$ erklärt wird. Dieses Maximum verschwindet jedoch, wenn die Lösung angesäuert wird. Der Grenzstrom ist sowohl in sauerstoffhaltigen, als auch in sauerstofffreien Lösungen eine lineare Funktion der Konzentration an Depolarisatoren.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 36—42 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadsky-Inst., Akad. Wiss., UdSSR, Moskau. H. Wunderlich

R. Kalvoda[1] hat neue *oscillopolarographische Mikroanalysen von Metallionen* beschrieben, die mit einem neuen Polaroskop P 576 (KOVO A. 'G., Prag VII) ausgeführt worden sind, mit dem die übliche oscillographische Polarographie nach J. Heyrovský möglich, mit dem aber auch Komparationstitrationen[2] und die

Schnellanalyse nach R. KALVODA[3] mit dem horizontalen Leuchtstrich als Eichmaß ausgeführt werden können. Auch ein Tropfenabreißer ist eingebaut. Eine Synchronisation der Polarisation auf den Tropfenfall und ein Kompensator für den Spannungsabfall in Lösungen geringer Leitfähigkeit sind ebenfalls darin enthalten. — Zur Mikroanalyse wird eine stationäre Quecksilbernapfelektrode verwendet (0,03 ml Hg), in der zunächst die Metalle elektrolytisch angereichert werden. Das kathodisch abgeschiedene Metall löst sich im anodischen Verlauf der dE/dt-$f(E)$-Kurve wieder auf, d. h. der für das Metall typische Einschnitt im Oscillogramm verschwindet dann mit der Zeit. Diese Zeit wird gemessen und an entsprechenden Eichkurven ausgewertet. Zur Bestimmung von Cu, Sn, Bi, Cd, In, Pb, Tl und Zn wird die Anreicherung in 0,015—0,03 m Säure empfohlen und eine der Metallmenge entsprechende Stromstärke und Dauer der Elektrolyse. Die Elektrode soll dabei auf — 1,3 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarisiert werden. Na, K, Ba und Sr werden in 0,05 m Lösung von Tetramethylammoniumjodid analysiert. Auch die Bestimmung von Cd oder Pb im Verhältnis $1 : 10^5$ bis $1 : 10^6$ neben Fe oder U ist nach dieser Methode möglich[4]. Die untere Nachweisgrenze liegt bei 10^{-9} m Lösungen, der Analysenfehler im Durchschnitt bei 15—25%. Der Fehler sinkt auf 3—5%, wenn das umständlichere Verfahren der Messung der Einschnitttiefe direkt nach Anlegen der Polarisationsspannung gewählt wird.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 132—139 (1958). Polarogr. Inst. Akad. Wiss., Prag (ČSR). — [2] HEYROVSKÝ, J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **8**, 283 (1953); vgl. diese Z. **141**, 435 (1954). — [3] Collect. czechoslov. chem. Comm. **20**, 1503 (1955); vgl. diese Z. **154**, 134 (1957). — [4] KALVODA, R.: Chem. Listy **51**, 696 (1957); vgl. diese Z. **162**, 371 (1958). K. CRUSE

Amperometrie. In einem ausführlichen Sammelreferat berichtet O. A. SONGINA[1] über die *Entwicklung der amperometrischen Titrationsverfahren.* Von den 93 zitierten Arbeiten aus den Jahren 1953—1957 stammen 43 aus der UdSSR.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 160—166 (1958) [Russisch]. H. WUNDERLICH

Grundlagen, Theorie und praktische Anwendungen der Amperometrie mit zwei Indicatorelektroden (Dead stop-Methode) sind von H. L. KIES[1] in einem umfassenden Referat mit fast 70 Literaturzitaten behandelt worden. In besonderer Eindringlichkeit und ausführlich wird die Ableitung der möglichen Titrationskurven aus der Stromspannungskurve sowohl qualitativ als auch quantitativ beschrieben, bisher bekannte praktische Anwendungen werden in knapper Form nach diesen Gesichtspunkten diskutiert. Als neue Anwendungen sind angeführt: *Redoxtitrationen mit Hexacyanoferrat in alkalischen Lösungen,* die *Jodbestimmung mit Eisen(II)* in Gegenwart von ÄDTA, die *Cyanidbestimmung mit Jod,* die *Jodbestimmung mit Jodat und mit Bromat* zu positiv einwertigem Jod, *Bestimmung von Kationendurch Zugabe von ÄDTA-Überschuß* und *Rücktitration mit Hg^{II}-Salz, Titration von Thioharnstoff und seinen Derivaten* mit Hg^{II}-Lösung, die *Eisen(III)-Bestimmung* mit ÄDTA-Lösung und die *chromometrische Kupferbestimmung.*

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 14—28 (1958). Techn. Hochsch. Delft (Niederlande). K. CRUSE

Eine einfache Apparatur zur Wasserbestimmung nach Karl Fischer mittels der Dead stop-Methode beschreibt G. NEMITZ[1]. Der Verf. verwendet zur Endpunktsanzeige ein Mikroamperemeter (Meßbereich 0—10 μA), eine Spannungsquelle von 2 Volt und zwischen den beiden Platinelektroden ein Glasplättchen, das senkrecht zur Strömungsrichtung der durch einen Magnetrührer bewegten Titrierflüssigkeit steht. Durch das Glasplättchen wird vermieden, daß Tropfen der Maß-

lösung, die sich noch nicht homogen in der Flüssigkeit verteilt haben, an die Elektroden gelangen und dadurch Schwankungen des Stromflusses hervorrufen. Die im Original genau beschriebene und mehrfach abgebildete Apparatur läßt sich leicht im Laboratorium selbst herstellen.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 222—223 (1958). Bundesforsch.-Anst. Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe. KLAUS BRODERSEN

Über Anwendungsmöglichkeiten der Hochfrequenzmeßtechnik in der analytischen Chemie berichtet F. OEHME[1]. Nach Erläuterung des Meßprinzips am Triodenund Tetroden-Quarzoscillator (7 MHz) werden Bauformen und elektrische Eigenschaften von Meßzellen, speziell von keramischen Meßzellen (Condensa F), auch mit Temperiermantel für Flüssigkeitsmengen von 8 ml, beschrieben. Beispiele von Anwendungen sind tabellarisch zusammengestellt und unter den Gesichtspunkten DK-Messung (Analyse binärer und ternärer Systeme, kinetische Untersuchungen), DV-Messung (Reinheitskontrolle, Analyse binärer Systeme) und Leitfähigkeitsmessung (Reinheitskontrolle, Wasserbestimmung, Kinetik von Stoffwechselvorgängen und Fermentreaktionen, Hochfrequenztitrationen) aufgeteilt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 155—165 (1958). Akademie Wiss., Berlin, Inst. Mikrobiol. u. exper. Therapie, Jena. K. CRUSE

Ein Hochfrequenzgerät für physikalisch-chemische Messungen und dessen Anwendung zur Untersuchung binärer Systeme beschreiben V. A. ZARINSKI und I. R. MANDEL'BERG[1]. Das Gerät (genauere Angaben und Schaltskizze siehe Orig.) kann sowohl im Laboratorium als auch zur Betriebskontrolle eingesetzt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 148—153 (1958) [Russisch]. Vernadsky-Inst., Akad. Wiss. Moskau, UdSSR. H. WUNDERLICH

Als Urtitersubstanzen zur Einstellung von ÄDTA-Lösungen empfehlen P. F. LOTT und K. L. CHENG[1] die Salze $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Die Salze werden über Nacht im Exsiccator über $CaCl_2$ getrocknet; das Zinksalz und das Magnesiumsulfat können auch über einer Mischung ihrer Hydrate getrocknet werden. Als weniger geeignet hat sich $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ erwiesen, da es zu hygroskopisch ist, und $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, dessen Zusammensetzung zu stark schwankt. Eriochromschwarz T und PAN werden als Indicatoren verwendet.

[1] Chemist-Analyst **47**, 8—9 (1958). Univ. of Missouri, School of Mines & Metallurgy, Rolla, Missouri, u. Kelsey-Hayes Comp., Utica, N. Y. (USA). G. DENK

1,2-Cyclodecandioxim als Reagens. Im Rahmen systematischer Untersuchungen über das analytische Verhalten von Dioximen, stellten P. COLLINS und H. DIEHL[1] 1,2-Cyclodecandioxim durch Kochen von 1,2-Cyclodecandion mit Hydroxylamin am Rückflußkühler her. Die Verbindung gibt mit Nickel in neutraler und ammoniakalischer Lösung einen orangegelben Niederschlag. Der Nickelkomplex kann mit Amylalkohol extrahiert werden, er hat Absorptionsmaxima bei 385 und 330 mμ. Ferner entstehen Fällungen mit Pd^{2+} aus saurer Lösung, mit Cu^{2+} (braun) und Bi^{3+} aus ammoniakalischer Lösung. Eisen(II) bildet in ammoniakalischer Lösung eine rote lösliche Verbindung mit einem Absorptionsmaximum bei 543 mμ. Ebenso entsteht mit Kobalt(II) bei Gegenwart aromatischer Amine eine lösliche braune Verbindung. Das Reagens bietet keine bemerkenswerten Vorteile gegenüber dem Dimethylglyoxim.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 384 (1958). State College, Ames, Iowa (USA). G. DENK

Metallfällungen mit Mono- und Dimethylarsinsäure. In Fortführung seiner Versuche mit den Phenylarsinsäuren[1] berichtet R. PIETSCH[2] über das Verhalten der entsprechenden Methylarsinsäuren. Unter den gleichen Bedingungen wie mit den Phenylarsinsäuren fallen mit beiden Methylarsinsäuren Be^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, UO_2^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{2+}, Sn^{4+} und Bi^{3+} quantitativ; Al^{3+}, Y^{3+}, Cr^{3+}, Ag^{+} geben nur mit der Monosäure, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} und Pb^{2+} nur mit der Disäure quantitative Fällungen. Schwermetallionen werden mit beiden Säuren schon in saurer Lösung gefällt, wobei sich die 3- und 4wertigen Ionen (z. B. Zr, Al usw.) schon im p_H-Bereich 1—3 abscheiden, während die 2wertigen Ionen (z. B. Fe, Sn, usw.) erst im p_H-Bereich 4—7 ausfallen. Die Erdalkali-Ionen bilden mit den Reagentien erst bei p_H 8—10 Niederschläge. Beim Übergang von der Mono- zur Dimethylarsinsäure macht sich im allgemeinen eine starke Tendenz der p_H-Werte des Fällungsbeginnes zur Verlagerung nach alkalischeren Werten bemerkbar.

[1] PIETSCH, R.: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 161; vgl. diese Z. **159**, 130 (1957/58). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 220—224. Univ. Graz (Österr.). KLAUS BRODERSEN

Quantitative Sedimentationsanalyse. Unter dieser Bezeichnung beschreibt W. KROMBREY[1] die bekannte Zentrifugiermethode der quantitativen Analyse, die er durch Einführung eines beiderseits offenen Zentrifugierröhrchens („*Sedimentationspipette*") (Abb. 1) verbessert hat. Das Röhrchen kann nach beendeter Analyse leicht gereinigt werden. Der Becher der Pipette faßt 8 ml (Marke bei 7,5 ml), die mit Millimeterteilung versehene Capillare wird in verschiedenen Größen (mit 0,5 mm, 1,0 mm, 2 mm innerem Durchmesser) hergestellt. (Die Pipette ist durch Gebrauchsmuster geschützt; Hersteller: Fa. W. Rößler, Berlin W 30, Augsburger Str. 8.) Zur Durchführung einer Analyse kommt die Pipette in eine Metallhülse mit Schraubverschluß, in der die Capillare auf einer Gummiunterlage ruht und der obere Teil der Pipette mit Gummistopfen verschlossen wird. Die Metallhülse hat Öffnungen, damit die Sedimentationssäule und die Markierung erkennbar bleiben. Die zu untersuchende Lösung und das Fällungsreagens werden in dem Becher gemischt. Nach einer von dem jeweils verwendeten Fällungsverfahren abhängigen Wartezeit wird zentrifugiert (2000—4000 U min), bis sich die Höhe des Niederschlages in der Capillare nicht mehr ändert. Die schließlich erreichte Höhe wird abgelesen. Zur Eichung dienen Lösungen von bekannter Konzentration, die der gleichen Behandlung unterworfen werden. Die Niederschlagsvolumina (Sedimentationshöhen) sind von den Fällungsbedingungen und von der Art des Zentrifugierens abhängig. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muß man bei der Eichung und der eigentlichen Probe streng gleichartig arbeiten. Man fällt den zu bestimmenden Stoff nach Möglichkeit in Form einer Verbindung mit hohem Molekulargewicht, weil dadurch die Genauigkeit der Bestimmung erhöht wird. Verf. beschreibt im einzelnen die *Bestimmungen von Kalium* (als $K_2[Co(NO_2)_6]$), *Natrium* (als $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 6H_2O$), *Calcium* (als $Ca(COO)_2$) und *Magnesium* (als $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) *im Serum, Harn, Vollblut* (Ca auch in einer *Weltmann-Stammlösung*). Die *Bestimmungen von anorganischem Phosphat* als Phosphomolybdat oder $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ *im Serum* und die *Stickstoffbestimmung* als $(NH_4)_2[Co(NO_2)_6]$ in *Eiweiß, Serum, Harn* sind möglich.

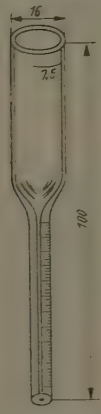


Abb. 1. Sedimentationspipette nach KROMBREY

[1] Ärztl. Laborat. **4**, 19—32 (1958). Röntgen- u. Laborat.-Praxis **11**, L19—L32 (1958). A. KURTENACKER

Das chemische Experimentieren unter dem Mikroskop wird von A. A. Benedetti-Pichler[1] in einer Übersicht geschildert. Besprochen werden vor allem einige Hilfsmittel, wie Nadeln, Manipulatoren und Mikropipetten, die zum Teil auch als einfache Büretten verwendet werden können. Die Geräte wurden meist für biologische Zwecke entwickelt, sie lassen sich aber auch für das chemische Arbeiten verwenden. Ferner werden die Arbeitsmethoden mit diesen Geräten geschildert. Man kann mit Flüssigkeitsmengen von etwa 0,1 μl und mit Gewichtsmengen von Nanogrammen arbeiten. Die Verfahren sind vor allem auch für das Arbeiten mit radioaktiven Substanzen von Vorteil.

[1] Microchemical J. **2**, 3—20 (1958). Queens College, New York (USA). G. Denk

Ein Registriercolorimeter für mikrochemische Bestimmungen beschreiben A. K. Solomon und D. C. Caton[1]. Das im Prinzip einfach aufgebaute Instrument besitzt als Lichtquelle eine 2 W-Wolfram-Spezialampe (Sylvania C2PT) mit kleiner Leuchtfläche (0,13 mm $\varnothing$), die über ein Kinoobjektiv (1 : 3,2, f = 38 mm) in eine 1 cm-Mikroküvette abgebildet wird (lichter Querschnitt $1,5 \times 25$ mm², minimale Füllhöhe 2 mm, minimales Füllvolumen 30 μl). Das durch Interferenzfilter (D_{max} = 40% , Hwb 160 Å) monochromatisierte Licht wird nach Durchsetzen der Küvette durch eine Photozelle geeigneter spektraler Empfindlichkeit (S 1 oder S 4) beobachtet. Die Zelle ist in einem modulierten Magnetfeld angeordnet und liefert bei Belichtung ein proportionales 60 Hz-Signal, das nach geeigneter Verstärkung entweder auf einem 1 mA-Instrument angezeigt oder auf einem 10 mV-Potentiometerschreiber registriert wird. Lichtquelle und Verstärker werden mit mehrfach stabilisierten Netzspannungen versorgt. — Besondere Sorgfalt ist der Konstruktion der Küvetten-Wechseleinrichtung (für 6 Küvetten) gewidmet worden. Die Küvetten sind in justierbaren Halterungen auf einem Kreissegment als Träger angeordnet. Der Träger dreht sich in vorgespannten Kugellagern um einen Zapfen und wird in der Nähe des Umfangs durch zwei auf einer justierbaren Ebene laufende Kugellager unterstützt. Die einzelnen, den Küvetten zugeordneten Stellungen des Trägers werden grob durch Rastungen einer Druckkugel festgelegt, die endgültige Fixierung (auf 0,1 mm genau) erfolgt über einen in entsprechende Löcher greifenden konischen Zapfen, der den Träger nach dessen Drehung definiert arretiert. Die Küvetten selbst werden federnd jeweils gegen eine Ecke ihres Halters gepreßt. — Die Reproduzierbarkeit der mechanischen Einrichtung wird zu 0,4% angegeben (ohne Wechsel der Küvette). An Kobaltchloridlösungen wird eine Standardabweichung (20 Messungen) von 4,5% bei E = 0,041 und von 0,2% bei E = 0,382 gefunden. Die Meßergebnisse werden mit älteren Messungen an einem modifizierten Spektralphotometer (Beckman DU)[2] verglichen. — Die Autoren sehen die Hauptvorteile ihrer Meßeinrichtung in der Aufzeichnung der Meßergebnisse, in der Meßgeschwindigkeit (5 Proben in 200 sec) und in der Unempfindlichkeit gegen nachlässige Bedienung.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 291—293 (1958). Harvard Med. School, Boston, Mass. (USA). — [2] Lowry, O. H., u. O. A. Bessey: J. biol. Chemistry **163**, 633 (1946); vgl. diese Z. **138**, 458 (1953). G. Bergmann

Eine einfache, selbstgebaute registrierende Thermowaage beschreibt W. W. Wendlandt[1]. Die Einrichtung besteht aus einer Torsionswaage (0—102 mg), deren einer Arm die Probe trägt. Diese wird in einem Pt-Schiffchen in den Heizofen (Glasrohr mit Heizwicklung) eingehängt. Der zweite Arm trägt einen Spiegel, über den zwei Photozellen beleuchtet werden. Gewichtsänderungen der Probe rufen so eine ungleiche Beleuchtung der Photozellen hervor. Der Differenzstrom wird verstärkt und zur Wiederherstellung der Gleichgewichtslage durch Torsion des Drahtes

mit Hilfe eines Servomotors benutzt. Eine Schreibtrommel ist mit der Torsionsachse gekuppelt, während ein Schreibstift durch einen zweiten Motor linear mit der Zeit achsial weiterbewegt wird. Der Ofen wird durch langsame synchrone Änderung eines Regeltransformators aufgeheizt, der Temperaturanstieg ist bis 800° C annähernd linear zu 5,4°/min ermittelt worden. Die Reproduzierbarkeit des Instruments beträgt 0,2 mg (0,2%), die Genauigkeit 0,5 mg (0,5%), die Temperatur-Reproduzierbarkeit bei aufeinanderfolgenden Bestimmungen 1%. Die thermische Zersetzung von $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ wird als Beispiel angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 56—58 (1958). Technol. College, Lubbock, Tex. (USA.).

Die Thermolyse des Oxinphosphomolybdats wurde von W. W. Wendlandt und J. A. Brabson[1] mit Hilfe der oben[2] beschriebenen Thermowaage neu untersucht. Im Gegensatz zu anderen Autoren wurde gefunden, daß bei Lufttrocknung des gefällten, jedoch nicht mit Ammoniumnitratlösung gewaschenen Salzes, ein Dihydrat entsteht $3C_9H_7ON \cdot H_3(PMo_{12}O_{40}) \cdot 2H_2O$, das bei 60—85° C 2 Moleküle Wasser abgibt zu $3C_9H_7ON \cdot H_3(PMo_{12}O_{40})$. Da diese Verbindung erst bei 280° C zerfällt, dürfte die vorgeschlagene Trocknungstemperatur von 140° C gut gewählt sein. Bei weiterer Erhitzung wird ein Haltepunkt gefunden bei einer Verbindung, die möglicherweise nur noch ein Oxinmolekül enthält. Oberhalb 470° C ist nur noch das Anhydrid $24\,MoO_3 \cdot P_2O_5$ beständig.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 61—62 (1958). Techn. Coll., Lubbock, Tex. und Tennessee Valley Authority, Wilson Dam, Ala. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 56 (1958); vgl. das vorstehende Referat. G. Bergmann

II. Analyse anorganischer Stoffe

Kupfer. A. K. Mukherji und A. K. Dey[1] haben die Komplexbildung zwischen dem *Ammoniumsalz der Aurintricarbonsäure (Aluminon)* und 2-wertigem Kupfer spektrophotometrisch und mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen eingehend untersucht. Wie bereits mitgeteilt, reagiert Kupfer(II) mit Aluminon unter Bildung einer gefärbten Komplexverbindung[2] mit dem Absorptionsmaximum bei 540 mμ. Dabei sind die Reaktionspartner im Verhältnis 1:2 an der Komplexbildung beteiligt. Die Bildungskonstante sowie die freie Bildungsenergie (jeweils bei 25° C) sind mit $6{,}45 \cdot 10^8$ bzw. — 14,6 Kcal angegeben. Außerdem wird die Struktur der komplexen Kupfer-Aluminonverbindung diskutiert.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 324—329 (1958). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Mukherji, A. K., u. A. K. Dey: diese Z. **152**, 424 (1956). K. Machner

Fünf bisher unbekannte Aminide stellten E. Papafil, M. Papafil und V. Macovei[1] aus den Chloriden von Oxalimiden und aromatischen Aminen (Anilin, o-, m- und p-Toluidin) nach der allgemeinen Gleichung

$$\begin{matrix} R{-}N{=}C{-}Cl \\ | \\ R{-}N{=}C{-}Cl \end{matrix} \quad \begin{matrix} H_2N{-}R \\ + \\ H_2N{-}R \end{matrix} \quad = 2\,HCl + \quad \begin{matrix} R{-}N{=}C{-}NH{-}R \\ | \\ R{-}N{=}C{-}NH{-}R \end{matrix}$$

dar. Diese Verbindungen sind kristallin, gelb, unlöslich in Wasser, löslich in einer Anzahl organischer Solventien. Die Verbindungen haben außerdem bactericide Eigenschaften. Da sie ein koordinativ ungesättigtes Stickstoffatom enthalten, können sie mit Metallen Komplexe bilden, von denen sich die Kupferverbindung des *Diphenyldi-o-tolyloxalamidins* für eine *colorimetrische Bestimmung des Kupfers* eignet.

E. Papafil, M. Papafil, A. Kleinstein und V. Macovei[2] machen nähere Angaben über diese *colorimetrische Methode der Kupferbestimmung*. Mit Kupfermengen von 0,25 μg/ml entsteht eine schwach gelbe, mit 20—30 μg/ml eine braunrote Färbung. Die Farbintensität, die dem Beerschen Gesetz gehorcht, bleibt 10—100 min konstant. Die Reaktion wird am besten bei p_H 6,5 mit einer 0,005 m alkoholischen Lösung des Reagenses durchgeführt. Die Messung der Lichtabsorption kann mit einem Grünfilter in einer 1 cm-Küvette erfolgen. 0.25 μg Cu können bei einer Verdünnung von 1:4000000 noch erfaßt werden.

[1] An. Ştiinţ. Univ. Jaşi, N.S., Sect. **2**, 251—256 (1956) [Rumänisch]. (Nach franz. Zus.fass. ref.). — [2] An. Ştiinţ. Univ. Jaşi, N.S., Sect. **2**, 241—250 (1956). [Rumänisch]. (Mit franz. u. russ. Zus.fass.). G. Denk

Über die Verwendung von 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol als Indicator bei der komplexometrischen Titration von Kupfer, Cadmium, Zink und Nickel berichtet K.L. Cheng[1]. Kupfer kann in Gegenwart von Cd, Zn und Ni mit Natriumthiosulfat maskiert werden, so daß die Bestimmung dieser Elemente möglich ist. — *Ausführung. Bestimmung von Kupfer.* Die zu prüfende Lösung mit etwa 0,5 mMol Cu wird auf einen p_H-Wert von 2,5 oder höher gebracht, mit Wasser auf 75 ml verdünnt und mit 25 ml Dioxan oder Methanol zur schärferen Endpunktserkennung versetzt. Nach dem Zusatz von 6 Tropfen der 0,1%igen Indicatorlösung wird mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach Gelb titriert. — *Bestimmung von Zink oder Cadmium in Gegenwart von Kupfer.* Die Lösung, mit weniger als 1 mMol Zn oder Cd, wird auf p_H 5—6 eingestellt und mit Natriumthiosulfat bis zur völligen Entfärbung versetzt. Nachdem mit Wasser auf 50—100 ml verdünnt worden ist, wird unter Zusatz von 6 Tropfen 0,1%iger Indicatorlösung mit 0,02 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rosa nach Gelb titriert. — Bei der *Bestimmung von Ni in Gegenwart von Cu*, beträgt der p_H-Wert 4. Die zu titrierende Lösung muß auf 50—70° C erwärmt werden. — Bei der *Analyse von Messing* wird zunächst die Gesamtsumme Cu und Zn wie unter Cu beschrieben, bestimmt. In einer weiteren Probe wird das Kupfer mit Natriumthiosulfat maskiert und Zink nach der gegebenen Arbeitsvorschrift bestimmt. *Ausführung.* 0,25 g der Messingprobe werden in 3 ml konz. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Das Volumen wird auf 1—2 ml eingeengt und nach dem Abkühlen mit Wasser auf etwa 50 ml gebracht. Die Lösung wird mit Ammoniak (1:1) auf p_H 8—9 eingestellt und ein Niederschlag abfiltriert. Die Filtrate werden auf 250 ml aufgefüllt und ein aliquoter Teil für die Zn- bzw. Cu-Bestimmung verwendet. Das Verfahren liefert befriedigende Resultate. — In alkalischer Lösung bildet der Indicator mit Silber und Uran starke Komplexe. Eine Mitteilung über eine empfindliche Uranbestimmung mit dem Indicator ist in Aussicht gestellt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 243—245 (1958). Kelsey-Hayes Co., Utica, N.Y. (USA.). H. Zimmer

Zur Trennung von Kupfer(II) und Eisen(III) durch Ionenaustausch verwendet Z. Marczenko[1] die unterschiedliche Stabilität der Pyrophosphatkomplexe der beiden Metalle. Die besten Ergebnisse werden in schwach ammoniakalischer Lösung mit Wofatit P erhalten. Aus den untersuchten Mischungen von jeweils 100 mg gelöstem Metall werden 99, 96% Kupfer am Ionenaustauscher gebunden und 99,7% Eisen im Durchlauf gefunden. Es wird Wofatit P der Korngröße 0,4—0,75 mm in einer Säule 14×250 mm verwendet. Wofatit F ist weniger gut geeignet.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **1**, Nr. 4, 263—272 (1956) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. Allgemeine Chem. Warschau (Polen). B. Sansoni

Silber. *Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Silber* empfehlen S. K. Siddhanta und S. N. Banerjee[1] *S-Methylthioharnstoffsulfat* als Fällungsreagens. Die Fällung wird in ammoniakalischer Lösung bei p_H 7,4—10,7 durchgeführt. Der erhaltene Niederschlag (Silbermethylmercaptid, $AgCH_3S$) ist sehr schwer löslich, läßt sich leicht filtrieren und kann ohne Schwierigkeiten bei 110 bis 125° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Die Methode eignet sich auch zur Abtrennung von Silber aus Zinksalzlösungen. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit etwa 100 mg Ag wird auf 150 ml verdünnt und mit etwa der doppelten Reagensmenge versetzt, die zur stöchiometrischen Umsetzung erforderlich ist (man löst das Fällungsreagens in möglichst wenig Wasser). Man erhitzt das Reaktionsgemisch bis zum Sieden, gibt dann 2—3 ml 0,3 n Ammoniak zu und läßt die Fällung 15—30 min bei etaw 80° C absitzen. Anschließend wird der Niederschlag abfiltriert (Glasfiltertiegel), erst mit warmem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei 125° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — *Zur Bestimmung von Silber in Zinksalzlösungen* muß die Methode etwas modifiziert werden. Man versetzt die Probelösung (nicht mehr als 60 ml) mit etwa 3 g Ammoniumnitrat und einem 4fachen Überschuß an Fällungsreagens, verdünnt mit Wasser auf 100 ml, erhitzt zum Sieden und gibt 10 ml Ammoniak zu. Der erhaltene Niederschlag wird sofort abfiltriert, nacheinander mit heißer 2%iger Ammoniumnitratlösung, heißer 5%iger Ammoniaklösung und schließlich mit heißem Wasser gewaschen, bei 110 bis 125° C getrocknet und ausgewogen. Die Bestimmung des Zinks kann nach sofortigem Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure und Einengen auf 100 ml als Zinkpyrophosphat erfolgen. Beleganalysen zeigen bei Silber gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten, wogegen die Zinkwerte um etwa 1% zu hoch liegen.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 53—56 (1958). Indian Inst. Technol., Kharagpur (Indien). K. Machner

L. N. Lomakina, N. I. Tarasovič und P. K. Agasjan[1] bestimmen Silber mikropotentiometrisch mit *Benztriazol* ($C_6H_4N_3H$) (I)[2] oder besser mit *Brombenztriazol* ($C_6H_3BrN_3H$) (II). Die Silberverbindung von II ist weniger löslich als die von I, daher ergibt sich mit II ein größerer Potentialsprung im Äquivalenzpunkt als mit I. Die Titration mit II kann in 0,05—0,1 n salpetersaurer, neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung durchgeführt werden. In der sauren Lösung stören Pb, Zn, Ni und Co auch in 100fachem Überschuß nicht. Cu verursacht Fehler. In ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von ÄDTA ist das Verfahren für Silber weitgehend spezifisch. Selbst 200fache Überschüsse von Cu, Tl, Pb u. a. Metallen stören nicht, die Bestimmung kann auch in chloridhaltiger Lösung ausgeführt werden. Jodid, Cyanid und Thiosulfat müssen abwesend sein. Silberkonzentrationen von 0,01 mg/ml sind noch bestimmbar. Das Verfahren kann zur *Silberbestimmung in Ag-Cu-Ni-Legierungen* oder in *Bleierzen* dienen, die Ag, Pb, Zn, Cu usw. enthalten. — *Ausführung.* Als Indicatorelektrode dient ein Silberdraht, als Vergleichselektrode eine gesätt. Quecksilber(I)-sulfatelektrode. Die Maßlösung wird aus einer Mikrobürette zugeführt. Während der Titration wird durch einen langsamen Stickstoff- oder CO_2-Strom gerührt. Nach jedem Zusatz der Maßlösung wird 2—3 min bis zur Einstellung eines konstanten Potentials gewartet. — Man bringt die Legierung oder das Erz mit Salpetersäure (1:1) in Lösung, verdampft den Säureüberschuß, löst den Rückstand in Wasser und füllt in einem Meßkolben zur Marke auf. In Abwesenheit störender Stoffe kann man direkt titrieren. Andernfalls versetzt man einen 0,5—2 mg Ag enthaltenden aliquoten Teil mit einem kleinen Ammoniaküberschuß sowie mit 1 g ÄDTA (Dinatriumsalz) je 100 mg Fremdmetall. Man beseitigt dann den Ammoniaküberschuß durch Zugabe von 10%iger Salpetersäure bis zum Auftreten einer Trübung, die man mit wenigen Tropfen Ammoniak

wieder in Lösung bringt. Die Konzentration an freiem Ammoniak soll 0,5% nicht übersteigen. Dann wird die Titration wie angegeben durchgeführt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 270—273 (1958) [Russisch]. Lomonosov-Univ. Moskau. — [2] Cheng, K. L.: Analyt. Chemistry **26**, 1038 (1954); vgl. diese Z. **145**, 43 (1955). K. Hertzog

Zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Magnesium in Gegenwart von Calcium verwendet G. Hunter[1] eine neu entwickeltes lichtelektrisches Colorimeter mit passenden Filtern. Man bestimmt Calcium mit Murexid und die Summe Calcium + Magnesium mit Eriochromschwarz T. Die colorimetrische Messung erfolgt nach einem Kompensationsverfahren. — *Ausführung.* Jede Küvette des Colorimeters wird mit 2,5 ml Murexidlösung (5 mg in 250 ml Wasser) und 0,3 ml 1 n Natronlauge versetzt. Die Absorption wird jetzt auf 0% gestellt und eine abgemessene Menge der zu prüfenden Lösung mit 0—5 μg Ca zugesetzt. Das Volumen der anderen Küvette wird mit Wasser eingestellt und aus einer Mikrobürette wird eine Ca-Standardlösung mit 10 μg Ca/ml zugegeben, bis der Ausschlag wieder auf 0% zurückgegangen ist. Der Ca-Gehalt der Lösung kann direkt an der Bürette abgelesen werden. Zur Gesamtbestimmung von Calcium und Magnesium werden die Küvetten mit je 2,5 ml Indicatorpufferlösung (siehe unten) beschickt. Nach der Einstellung des Gerätes auf Null wird die zu prüfende Lösung mit 0—1 μg Mg und 0—5 μg Ca, in eine der beiden Küvetten gegeben, während der Volumenausgleich der anderen mit Wasser vorgenommen wird. Es wird bis zur Erreichung des Nullpunktes mit einer Lösung mit 1 μg Mg/ml titriert. Aus den gefundenen Werten kann man mittels Eichkurven den Magnesiumwert erhalten. Eine Prüfung von Gemischen mit wechselnden Ca/Mg-Verhältnissen ergibt, daß der mittlere Fehler der Ca-Bestimmung $\pm$ 1,6% beträgt, während bei Magnesium mit einer Abweichung von $\pm$ 2,3% zu rechnen ist. — *Indicator-Pufferlösung.* 10 ml einer methanolischen Eriochromschwarz T-Lösung (1 mg in 10 ml Methanol) werden mit 20 ml einer Pufferlösung von p_H 10,25 (85 ml 1,5 m Ammoniak + 15 ml 1,5 m Ammoniumchlorid) und 20 ml Wasser gemischt. Die Lösung ist bei Temperaturen unter 20° C etwa 1 Std haltbar.

[1] Analyst **83**, 93—98 (1958) Cowley Road Hosp., Oxford (England).
H. Zimmer

Die Bestimmung von Zink und Cadmium in Form der Cyanoferrate durch radiometrische Titration[1] beschreiben I. M. Gibalo und V. M. Byrko[2]. Man verwendet neutrale Lösungen der Sulfate, denen die radioaktiven Isotope ^{65}Zn und ^{113}Cd zugefügt werden. Jeweils 10—20 ml der Lösungen werden mit einer Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung titriert, die ^{59}Fe enthält. Nach jeder Zugabe wird die Aktivität der Lösung gemessen. Aus den Messungen ergibt sich in bekannter Art[2] der Äquivalenzpunkt, woraus dann der Gehalt an Zn bzw. Cd unter Zugrundelegung der Formeln $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ bzw. $5Cd_2Fe(CN)_6 \cdot 4K_4Fe(CN)_6$ für die Niederschläge berechnet werden kann. Bei der Bestimmung des Zinks beträgt der mittlere Fehler im Bereich von 1—26 mg Zn in 1 n bis 2 n Schwefelsäure nicht mehr als 2,5%. Eine Bestimmung dauert 10—15 min. Bei der Cadmiumbestimmung ist bei einer Säurekonzentration von 0,5 n bis 2 n Schwefelsäure ein Überschuß von Kaliumsalzen (Sulfat) notwendig; der mittlere Fehler liegt dann in der gleichen Größenordnung wie bei der Zinkbestimmung. *Die Bestimmung von Zink und Cadmium nebeneinander* wird in zwei Stufen durchgeführt. Zuerst wird in einer Probe der Gesamtgehalt ermittelt, in einer zweiten wird das Cadmium aus 2 n schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von KJ und Ammoniumtartrat mit einer

2,5%igen Lösung von β-Naphthochinolin gefällt, der Niederschlag wird abzentrifugiert, im Filtrat wird das Zink titriert.

[1] Alimarin, I. P., u. I. M. Gibalo: Zavodskaja Laborat. **21**, 1022 (1955); **22**, 635 (1956); **23**, 412 (1957); vgl. diese Z. **155**, 460 (1957); **159**, 435 (1957/58). — [2] Zavodskaja Laborat. **24**, 281—283 (1958) [Russisch]. Lomonosov-Univ. Moskau.

H. Nieswand

Zur maßanalytischen Bestimmung binärer Gemische von Zink oder Cadmium mit Magnesium, Strontium oder Barium empfiehlt H. Khalifa[1] auf Grund früherer Untersuchungen[2] eine einfache Methode. Man versetzt die Probelösung mit einem Überschuß an ÄDTA, der unter kontrollierten p_H-Bedingungen (bei p_H 8 und 11) mit 0,05 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung zurückgemessen wird (während bei p_H 8 nur Zink, Cadmium und Calcium quantitativ mit ÄDTA reagieren, werden bei p_H 11 auch Magnesium, Strontium und Barium komplex gebunden). Es werden also jeweils 2 Titrationen durchgeführt. Die Titrationsendpunkte werden potentiometrisch ermittelt. — *Arbeitsweise.* Man versetzt einen aliquoten Teil (8—10 ml) der zu untersuchenden ~0,01 m Probelösung (die Metallsalze müssen in Form ihrer Nitrate vorliegen) mit 15 ml 0,01 m ÄDTA-Lösung und 40 ml Pufferlösung (Ammoniumnitrat-Ammoniakpuffer, p_H 8 oder 11) und titriert das Reaktionsgemisch unter ständigem Rühren (Magnetrührer) potentiometrisch mit 0,05 m $Hg(NO_3)_2$-Lösung, die bei den entsprechenden p_H-Werten gegen die 0,01 m ÄDTA-Lösung eingestellt wird. Während der Titration soll die Bürettenspitze (5 ml-Mikrobürette) in die Testlösung eintauchen. Die Titrationsendpunkte werden durch deutliche Potentialsprünge angezeigt. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 310—314 (1958). Univ. Wien. — [2] Khalifa, H., R. Patzak u. G. Doppler: diese Z. **161**, 264 (1958). K. Machner

Neue maßanalytische Methoden zur Bestimmung des Aluminiums und Magnesiums in Form der Oxinate beschreiben R. M. Powers, R. A. Day jr. und A. L. Underwood[1]. Aluminiumoxinat läßt sich in Eisessig mit 0,1 n Perchlorsäure bestimmen. Die Titration kann potentiometrisch oder photometrisch erfolgen. Magnesiumoxinat läßt sich nur in wäßrigen Lösungen bestimmen, indem das Mg-Oxinat in Säure gelöst und das freie 8-Oxychinolin mit einer Kupfermaßlösung titriert wird. Der Endpunkt wird hier nach einem Dead stop-Verfahren oder amperometrisch festgestellt. — *Ausführung der Al-Bestimmung.* Das entweder frisch gefällte und getrocknete oder anderweitig aufbereitete Al-Oxinat wird in 100 ml Eisessig gelöst und potentiometrisch mit 0,1 n Perchlorsäure und einem Glas-Kalomel-Elektrodensystem titriert. Die Perchlorsäure ist auf reines Al-Oxinat einzustellen. Die photometrische Endpunktsbestimmung erfolgt bei 450 mμ. Die Absorption sinkt bis zum Endpunkt auf einen konstanten Wert ab, der genau erfaßt werden kann. — *Mg-Bestimmung.* Die etwa 5—25 mg Mg enthaltende Probe wird mit 5%iger 8-Oxychinolinlösung in 2 m Essigsäure, nach der Vorschrift von C. C. Miller und I. C. McLennan[2] gefällt. Nach 10 min wird der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und in 2 m Salzsäure gelöst. Der p_H-Wert wird mit 6 m Ammoniaklösung und 10 ml Acetatpuffer (32 g Natriumacetat in 600 ml 3 m Essigsäure) auf 3,8 eingestellt. Nachdem das Volumen auf 100 ml gebracht worden ist, setzt man 2 g Kaliumjodid zu und titriert mit 0,1 m Cu(II)-nitratlösung. Zur Endpunktserkennung dienen bei der Dead stop-Methode zwei Platinelektroden. Das Potential beträgt 0,15 V. Bei der amperometrischen Titration wird kein Kaliumjodid zugesetzt, sondern laufend mit Stickstoff gespült. — Nach den beschriebenen Verfahren kann man potentiometrisch 0,9—6,6 mg Al mit einer Genauigkeit von ± 2,3% und 6—33 mg

Al mit $\pm$ 0,6% Genauigkeit bestimmen. Die photometrische Endpunktsindikation erlaubt, 0,9—7,5 mg Al mit $\pm$ 0,8% zu erfassen. Magnesium läßt sich im Bereich 4—6,5 mg Mg amperometrisch mit $\pm$ 1% erfassen, während nach der Dead stop-Methode 5,6—24 mg Al mit $\pm$ 0,6% zu bestimmen sind.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 254—256 (1958). Emory Univ., Ga. (USA.). — [2] J. chem. Soc. (London) **1940**, 656. H. Zimmer

Die thermische Zersetzung der Oxalate von Sc, Y, La und einiger Seltener Erden wird von W. W. Wendlandt[1] studiert. Verf. benutzt die in vorangehender Arbeit[2] beschriebene, registrierende Thermowaage zur Bestimmung der Zersetzungstemperaturen der Hydrate und der wasserfreien Oxalate. Alle Proben beginnen bei 40—60° C, Wasser abzugeben, und gehen — entweder über definierte Zwischenstufen oder ohne erkennbare Haltepunkte (niedrigere Hydrate oder wasserfreie Oxalate) — bei 360—800° C in die Oxyde über. Lediglich La zeigt die Zwischenstufe des basischen Carbonats $La_2O_3 \cdot CO_2$. Insgesamt lassen sich drei Gruppen unterscheiden: *La, Ce, Pr und Nd* fallen bei Zimmertemperatur aus wäßriger Lösung als Dekahydrate $Me_2(C_2O_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ aus und gehen ohne Zwischenstufen in die wasserfreien Oxalate über, die jedoch relativ unbeständig sind und — allerdings bei relativ höherer Temperatur — in die Oxyde Me_2O_3 zerfallen. Die zweite Gruppe *Eu, Ho, Gd, Sa*, ebenfalls als Dekahydrate anfallend, zeigt bei der Zersetzung Haltepunkte in der Nähe der 6- und 2-Hydrate; die wasserfreien Verbindungen zerfallen leichter als in der vorangehenden Gruppe, die Temperatur der völligen Zersetzung liegt niedriger. In der dritten Gruppe, *Sc, Y und Er*, fallen zunächst niedere Hydrate an (2-, 6-, $9\,H_2O$), die schnell, z. T. wieder über die wasserfreien Oxalate, in die Oxyde übergehen. — *Arbeitsvorschrift* zur Herstellung der Oxalate: 0.3 g Metallnitrat oder -chlorid in 200 ml Wasser werden mit 2 ml 6 n Salpetersäure und 40 ml 7,5%iger wäßriger Methyloxalatlösung versetzt und nach Umrühren 3 Std auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Absitzen der Fällung in der Kälte wird filtriert, mehrfach mit Wasser, dann mit Äthanol und schließlich mit Äther gewaschen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 58—61 (1958). Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA.). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 56 (1958); vgl. diese Z. **165**, 133 (1959). G. Bergmann

Die Absorptionsspektren der Chloride der Seltenen Erden (mit Ausnahme von La, Pm und Lu) wurden von D. C. Stewart und D. Kato[1] im Wellenlängenbereich von 210—1400 mμ mit einem Beckman DK-Spektrophotometer aufgenommen, welches gegenüber dem DU-Spektrophotometer erhebliche Vorteile bietet. Untersucht wurden nicht nur einzelne Elemente, sondern auch Gemische und zwar der leichten (Ce—Gd) und der schweren (Gd—Yb) Lanthaniden und schließlich wurde ein Gemisch mit 11 Komponenten analysiert. Die Wellenlängen der Linien (mμ), die sich am besten eignen, sind nachfolgend zusammengestellt, wobei die zuerst aufgeführten am vorteilhaftesten sind. In Klammern sind die störenden Elemente angegeben, deren Einfluß aber durch Korrekturfaktoren ausgeglichen werden kann. Die Bestimmung von Ce und Gd wird durch die meisten anderen Elemente gestört; Cer wird daher besser cerimetrisch ermittelt. — Ce 253, 296; Pr 444 (Sm, Ho, Er), 482,5 (Nd, Sm, Ho, Er), 590 (Nd); Nd 575.5 (Pr), 742,5 (Dy), 868 (Dy), 522,3 (Er); Sm 401.6 (Eu, Dy), 1250 (Dy, Tm), 1095 (Dy); Eu 394,3 (Sm, Dy, Ho); Gd 272,7, 275,6; Tb 219 (Eu, Pr, Ce); Dy 911 (Yb, Ho), 1102 (Sm); Ho 536,5 (Er), 416,1 (Sm), 641 (Er, Tm); Er 523.5 (Nd), 379.3 (Dy, Eu), 654 (Ho, Tm, Nd); Tm 682,5 (Nd), 781 (Nd, Dy); Yb 973 (Er, Dy), 950 (Dy, Sm).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 164—172 (1958). Argonne Nat Lab., Lemont, Ill. (USA). G. Denk

Über die Thermolyse von Thoriumniederschlägen berichtet W. W. Wendlandt[1]. Mit Hilfe einer automatischen Thermowaage[2] sind bei einer Heizgeschwindigkeit von 5,4° CI/min die thermischen Zersetzungskurven der Thoriumsalze der nachstehend genannten 10 organischen Säuren aufgezeichnet worden: *Digallussäure, 5-Bromsalicylsäure, 5-Nitrosalicylsäure, 1-Hydroxy-2-naphthoesäure, Phenylglycin-o-carbonsäure, Phenylpropionsäure, Acetyl-o-salicylsäure, Phenoxyessigsäure, 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure* und *2,2'-Diphensäure*. Die Niederschläge liegen fast ausschließlich (bis auf das Thorium-5-bromsalicylat) in Form ihrer basischen Salze mit meist nicht eindeutig definierter Zusammensetzung vor und sind vor der Untersuchung 24 Std bei Raumtemperatur luftgetrocknet worden. Die Thermolyse der genannten Verbindungen beginnt zwischen 35 und 55° C (beim Thorium-5-bromsalicylat konnte erst ab 200° C eine Gewichtsabnahme festgestellt werden) und endet im Temperaturbereich von 475—665° C unter Bildung von Thoriumoxyd.

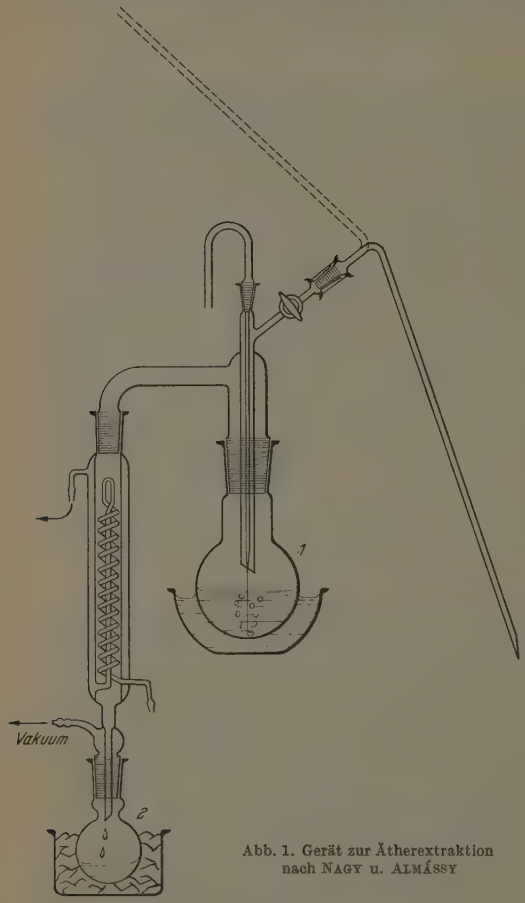


Abb. 1. Gerät zur Ätherextraktion nach Nagy u. Almássy

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 316—320 (1958). Techn. Coll., Lubbock, Tex. (USA). — [2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **30**, 56 (1958); vgl. diese Z. **165**, 133 (1959). K. Machner

Uran. *Gerät für die Bestimmung von Uran nach Extraktion mit Äther.* Das von Z. Nagy und Gy. Almássy[1] beschriebene Gerät besteht aus 2 Rundkolben, welche ein Dimrothkühler verbindet. In den höher stehenden Kolben wird der ätherische Extrakt eingesaugt. Da die Extraktion aus 7 n salpetersaurer Lösung geschieht, könnte bei der Destillation leicht eine Explosion eintreten; es werden daher nach dem Extrakt etwa 20 ml Wasser eingesaugt. Der Destillationskolben (*1*) wird mit warmen Wasser erwärmt, der zweite Kolben (*2*) als Vorlage mit Eis gekühlt. Alle Verbindungen sind Glasschliffe. Der Äther wird unter vermindertem Druck destilliert.

In der zurückbleibenden Lösung, die weniger als 20 ml beträgt, kann das Uran nach dem von Gy. Almássy, Z. Nagy und J. Straub[2] angegebenen Verfahren mit Morin in Anwesenheit von ÄDTA colorimetrisch bestimmt werden.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 359—360 (1957) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Univ. Debrecen (Ungarn). — [2]Acta chim. Acad. Sci. hung. (Budapest) **7**, 317 (1955); vgl. diese Z. **152**, 464 (1956). J. Plank

Bestimmung von Uran-233. W. H. Hardwick und M. Moreton-Smith[1] haben zur *Uran-233-Bestimmung in Thorium*, das im Reaktor mit Neutronen bestrahlt worden ist, eine Extraktionsmethode mit *Diäthyldithiocarbaminat* ausgearbeitet. Wegen des geringen Wirkungsquerschnittes für thermische Neutronen von Thorium-232 von nur 7 barns entstehen auch nach Bestrahlungszeiten von 1 Jahr und Lagerung für etwa 5 Tage nur 0,22 g U-233 je Kilogramm Thorium. Die Extraktionsmethode eignet sich für Mengen von 0,01—100 μg Uran-233 je Milliliter in 0,7 m Lösungen von Thoriumnitrat. Nach Abtrennung von Uran-233 vom Thorium kann das U-233 durch Messung der α-Strahlungsintensität quantitativ bestimmt werden. (1 μg U-233 = 2,09 · 10^4 α-Zerfälle/Minute.) — *Ausführung. (0,01-1 μg Uran-233 je Milliliter.)* In einem 40 ml-Zentrifugenglas werden 5 ml Probelösung mit Ammoniumnitrat gesättigt, mit 3 ml Methylisobutylketon versetzt und 5 min lang gerührt. Nach Zentrifugieren bringt man die Ketonschicht in ein neues 40 ml-Zentrifugenglas, wiederholt die Extraktion 2 mal mit je 3 ml des Ketons, versetzt die vereinigten Ketonextrakte mit 5 ml 2 m Ammoniumnitratlösung und 1 Tropfen Methylorange-Indicatorlösung, macht mit Ammoniak (D 0,88) alkalisch, fügt 0,5 ml einer frisch bereiteten, filtrierten 20%igen Natriumdiäthyldithiocarbaminatlösung und soviel 1 n Salpetersäure, bis die wäßrige Schicht malvenfarbig ist, zu und rührt 4—5 min. Notfalls fügt man zur Aufrechterhaltung der Färbung weitere Säure zu. Nach dem Zentrifugieren bringt man die Ketonschicht in ein 50 ml-Becherglas, wäscht die wäßrige Schicht mit 0,5 ml-Portionen des Ketons, dampft die Ketonlösung zur Trockne ein, wäscht die Wände des Becherglases mit 2 ml konz. Salpetersäure, dampft noch einmal zur Trockne ein, wiederholt diesen Vorgang, wäscht das Becherglas 2 mal mit je 4 Tropfen 1 n Salpetersäure und bringt die 8 Tropfen in ein stählernes Zählschälchen. Nach dem Eindampfen und Glühen wird die α-Aktivität des Präparates gemessen. — *(1—100 μg Uran-233 je Milliliter.)* Bei einem Gehalt von 100 μg Uran/ml werden 0,1 ml, bei niedrigeren Urangehalten entsprechend mehr Probelösung in ein 40 ml-Zentrifugenglas pipettiert und mit 1 n Salpetersäure auf 1,5 ml aufgefüllt. Man sättigt die Lösung mit Ammoniumnitrat und verfährt wie oben weiter bis zur Aufrechterhaltung der Malvenfarbe durch etwaigen weiteren Zusatz von Salpetersäure. Man zentrifugiert, bringt die Ketonschicht in einen 10 ml-Meßkolben, wäscht die wäßrige Schicht mit 3 Portionen von je 0,5 ml des Ketons, fügt diese in den Meßkolben und füllt mit dem Keton zur Marke auf. In 4 stählerne Meßschälchen bringt man je 1 Tropfen einer 20%igen Ammoniumchloridlösung, die 1% wasserlöslichen Leim enthält, und dampft zur Trockne ein. In jedes der Schälchen bringt man nun 0,25 ml der Ketonlösung aus dem Meßkolben, dampft ein, glüht und mißt nach dem Abkühlen die α-Aktivität der Präparate.

In einer weiteren Mitteilung geben R. F. Clayton, W. H. Hardwick, M. Moreton-Smith und R. Todd[2] eine *Extraktionsmethode* an, bei der der *Uran-Oxinkomplex* bei Anwesenheit von ÄDTA extrahiert wird. Während bei der Uran-Extraktion mit Diäthyldithiocarbaminat der α-Strahler Bi-212 mit extrahiert wird, geht bei ÄDTA- und Oxinzusatz nur U-233 als einziger α-Strahler in die Ketonschicht. Um eine Verfälschung der Urananalyse durch Bi-212 zu vermeiden, bedient man sich deshalb vorteilhaft der nachstehenden *Arbeitsweisen. — A. (0,01—1 μg*

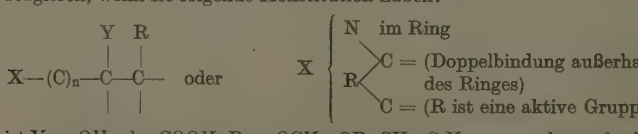
Uran-233 je Milliliter.) Die nicht mehr als 600 mg Thorium enthaltende Probelösung wird in einem 40 ml-Zentrifugenglas mit einem 10%igen Überschuß (etwa 3 ml) ÄDTA-Lösung (372,9 g Dinatrium-ÄDTA + 80 g Natriumhydroxyd im Liter) und 3 Tropfen Bromthymolblau-Indicatorlösung versetzt. Man fügt unter Rühren Ammoniak (D 0,88) bis zur Blaufärbung zu, versetzt mit Salpetersäure bis zur Gelbfärbung und bringt mit 0,2 n Ammoniaklösung auf p_H 7 (beginnende Blaufärbung). Man versetzt mit 2 ml 10%iger 8-Hydroxychinolinlösung in Methylisobutylketon, rührt 5 min, zentrifugiert und dampft je 2 Portionen von 0,25 ml der Ketonschicht in Zählschälchen ein, die mit Ammoniumchlorid- und Leimlösung vorbehandelt (siehe oben) sind. Nach dem Glühen und Abkühlen mißt man die α-Aktivität der Präparate. — *B. (1—100 μg Uran-233 je Milliliter.)* Einen aliquoten Teil der Probelösung, der 10 μg Uran-233 enthält, verdünnt man im 40 ml-Zentrifugenglas auf 3 ml, versetzt mit einem 10%igen Überschuß an ÄDTA-Lösung und 2 Tropfen Bromthymolblau-Indicatorlösung, bringt wie oben auf p_H 7, versetzt mit 5 ml 2,5%iger Oxinlösung in Methylisobutylketon, rührt 5 min, zentrifugiert und dampft wie oben in den Zählschälchen 2 Portionen von 0,1 oder 0,25 ml der Ketonschicht ein. Nach Glühen und Abkühlen wird die α-Aktivität gemessen.

[1] Analyst **83**, 9—13 (1958). Atom. Energy Res. Establishm., Harwell, Berks. (England). — [2] Analyst **83**, 13—23 (1958). KLAUS BRODERSEN

Die Bestimmung des ^{235}U-Gehaltes in natürlichem (0,72%) und angereichertem (bis 93,2%) Uran mittels γ-Scintillationsspektrometrie wird von G. H. MORRISON und J. F. COSGROVE[1] beschrieben. Verff. vergleichen die Fläche des „Photopeaks" 0,143—0,184 MeV, den sie mit einem Impulshöhen-Analysator erhalten, mit dem entsprechenden „Peak" eines Standards (0,72 bzw. 80,2% ^{235}U), der in etwa gleicher Probengröße untersucht wird. Die experimentelle Anordnung besteht aus einem Tl-aktivierten NaJ-Scintillationskristall (Harshaw Chemical Co.) in Verbindung mit einem Sekundärelektronenvervielfacher (Du Mont 6292) und einem 20-Kanal-Impulshöhen-Analysator (Atomic Instruments Mod. 520). Die pulverförmige Probe wird in einem Kunststoffteller (2,5 cm ⌀) unmittelbar auf den Kristall aufgebracht. Die Nachweisgrenze wird zu 0,05% angegeben, die Standardabweichung (aus 10 Messungen) zu etwa 0,9%, wenn Standards etwa gleichen Konzentrationsbereichs benutzt werden. Der Vergleich mit massenspektroskopischen Ergebnissen ergibt Differenzen von 0,2—0,3%.

[1] Analyt. Chemistry **29**, 1770—1771 (1957). Sylvania Electric Products Inc., Flushing, N.Y. (USA.). G. BERGMANN

Gallium. *Bei vergleichenden Untersuchungen über die empfindlichsten Reaktionen für das dreiwertige Gallium* fand G. BAIULESCU[1], daß die Verbindungen dann mit Ga III reagieren, wenn sie folgende Konstitution haben:



Dabei ist Y = OH oder COOH, R = OCH_3, OR, CH_3, C_6H_5 usw. und n = 0 oder 1. Eine solche Anordnung liegt in Flavonen vor, von denen besonders das Rutin, ein Glucosid aus Quercetin und Rutinose, mit Gallium eine sehr empfindliche Farbreaktion liefert. Umgekehrt kann diese Reaktion des Galliums auch zum Nachweis von Flavonderivaten dienen.

[1] Comun. Acad. Republ. Popul. Romîne **7**, 765—771 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. u. russ. Zus.fass.). G. DENK

Die vanadometrische Bestimmung von Gallium nach seiner Fällung mit 5,7-Dibromhydroxychinolin[1] wenden S. Ja. Vinkoveckaja und V. A. Nazarenko[2] bei Gegenwart von Fe, Cu, Zn, Sn und anderen Metallen an. Zur Abtrennung des Galliums von den störenden Elementen werden zwei Verfahren ausgearbeitet. Beim ersten wird Gallium mit Aluminium (als Kollektor) zusammen gefällt, beim anderen wird das Gallium in Form von $GaCl_3$ mit Äther extrahiert. — *Analysengang.* Die Probelösung, welche die salzsauren Salze enthält, wird zweimal mit konz. Bromwasserstoffsäure und etwas Brom zur Trockne eingedampft. Den trocknen Rückstand befeuchtet man mit etwas Salzsäure und löst ihn in 150 ml Wasser. Dann versetzt man mit Ammoniak bis zum Erscheinen einer geringen Trübung, die man mit einigen Tropfen Salzsäure wieder in Lösung bringt. Dann gibt man 3 ml Salzsäure (1:1), 5 g Hydroxylaminhydrochlorid, 3 g Ammoniumchlorid hinzu und fällt in der Hitze mit 25 ml 20%iger Pyridinlösung. Man läßt 30 min auf dem Wasserbad stehen und filtriert die heiße Lösung. Bei Gegenwart größerer Mengen Kupfer und Zink wird umgefällt. Wenn die Probelösung kein Aluminium enthält, setzt man 50 mg Al z. B. als Nitrat dazu. Den Niederschlag wäscht man mit 3%iger Ammoniumnitratlösung, die 1% Hydroxylaminhydrochlorid und 3 Tropfen Pyridin enthält, und löst ihn dann mit 4 ml Salzsäure (1:1) vom Filter, wäscht gut nach, versetzt mit 0,5 ml Perhydrol, 20 ml Aceton, fällt das Gallium mit 5,7-Dibromhydroxychinolin und bestimmt es vanadometrisch[1]. — Beim zweiten Verfahren wird die salzsaure Analysenlösung (etwa 3 n an HCl) mit metallischem Cadmium reduziert und durch ein Wattefilter in einen Scheidetrichter filtriert. Man wäscht mit 6 ml 3 n Salzsäure nach, versetzt mit 0,2 ml $TiCl_3$ in Salzsäure (1:1) und macht dann die Lösung 6 n an HCl. Hierauf extrahiert man mehrmals mit Äther, wäscht die ätherische Schicht zweimal mit je 3 ml 6 n Salzsäure und extrahiert sie mehrmals mit Wasser. Den wäßrigen Auszug, der nun wieder das Gallium enthält, wäscht man mit etwas Äther, erhitzt zum Sieden und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 ml, versetzt mit 20 ml Aceton und 4 ml Salzsäure (1:1) und bestimmt das Gallium wie oben.

[1] Nazarenko, V. A., u. S. Ja. Vinkoveckaja: Ž. anal. Chim. **11**, 572 (1956); vgl. diese Z. **158**, 38 (1957). — [2] Zavodskaja Laborat. **24**, 268—270 (1958) [Russisch].

H. Nieswand

Indium. V. M. Vladimirova[1] berichtet auf Grund eingehender Untersuchungen über die *amperometrische Titration von Indium mit ÄDTA-Lösung.* Dreiwertiges Indium gibt im p_H-Bereich 1—5 eine scharfe polarographische Stufe bei — 0,65 bis —0,7 V. Da der ÄDTA-Komplex von Indium noch in verhältnismäßig stark saurem Medium beständig ist[2], kann Indium bei p_H 1 mit ÄDTA-Lösung amperometrisch genau titriert werden, wenn man an die Elektroden (Quecksilbertropfelektrode, gesätt. Kalomelelektrode) eine Spannung von —0,7 V anlegt. Die Stromstärke nimmt bis zum Äquivalenzpunkt linear ab, um bei ÄDTA-Überschuß auf einem niedrigen Wert konstant zu bleiben. Bei der Bestimmung von 0,4—9,5 mg In ergeben sich nach den mitgeteilten Beleganalysen Fehler von —1,9 bis +0,6%. Von Fremdmetallen stören Zn, Mn, Co, Cd, Al, Ga, Ni, Fe^{II} auch in größeren Mengen nicht. Fe^{III} wird mit Ascorbinsäure reduziert; größere Mengen Sb und Sn^{II} können mit Weinsäure maskiert werden. Es stören Bi, As, Cu und Pb; kleine Mengen können mit Thioharnstoff gebunden werden, größere werden vorher entfernt. Das amperometrische Verfahren eignet sich zur Untersuchung von Konzentraten, die verhältnismäßig reich an Indium sind. — *Arbeitsweise.* Man versetzt die Probe, die neben Indium Cu, Cd, Zn, Al, Fe, Pb, Sn, As, Ga enthalten kann, mit 10—15 ml konz. Salzsäure sowie 5 ml konz. Schwefelsäure und dampft bis zum Auftreten von H_2SO_4-Nebeln ein. Nach Abkühlung verdünnt man auf 100 ml, erhitzt

zum Sieden, filtriert nach 2 Std und wäscht mit 1%iger Schwefelsäure. Filtrat und Waschwässer (ungefähr 150 ml) erhitzt man auf 60—80° C, gibt 5 g Ammoniumchlorid dazu, fällt mit einem Überschuß von Ammoniak, filtriert und wäscht den Hydroxydniederschlag 4—5 mal (bei hohem Cu-Gehalt 8—10 mal) mit 2%iger Ammoniumchloridlösung, der man 2—3 Tr. Ammoniak zugesetzt hat. Hierauf löst man den Niederschlag mit heißer, 1:3 verdünnter Salzsäure vom Filter und füllt die Lösung im Meßkolben auf 50 oder 100 ml auf. Einen aliquoten Teil (5 oder 10 ml) versetzt man in einem Becherglas mit 0,5—1 g Weinsäure, 1—2 ml 4%iger Ascorbinsäurelösung und 0,2 ml 5%iger Thioharnstofflösung. Die Lösung neutralisiert man mit Ammoniak gegen Tropäolin 00 und gibt 15—20 ml Pufferlösung für p_H 1 (50 ml 0,2 m KCl-Lösung und 97 ml 0,2 n Salzsäure mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt) dazu. Dann wird mit 0,005 m ÄDTA-Lösung amperometrisch titriert. 1 ml 0,005 m ÄDTA-Lösung entspricht 0,574 mg In.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1286—1289 (1957). — [2] Flaschka, H., u. F. Sadek: diese Z. **149**, 345 (1956). W. Böhm

Zur amperometrischen Bestimmung von Indium (0,02—0,08%) in Sphaleritkonzentraten nach dem vorstehenden Verfahren trennen B. S. Cyvina und V. M. Vladimirova[1] das Indium von störenden Elementen durch Extraktion mit Butylacetat aus bromwasserstoffsaurer Lösung ab. — *Analysengang.* Die Einwaage von 2 g wird in einer Porzellanschale in 15—20 ml Bromwasserstoffsäure (D 1,4) gelöst. Bei Lösung wird auf 2—3 ml eingedampft, mit 1 ml Salpetersäure versetzt und zur Trockne gebracht. Man nimmt in 5 ml HBr-Lösung und 1 ml HNO_3 auf und verdampft wieder zur Trockne. Dann löst man in 10—15 ml 5 n Bromwasserstoffsäure, versetzt mit etwa 0,1 g KJ, entfärbt die Lösung mit festem Natriumthiosulfat und gibt noch einige Kristalle davon im Überschuß zu. Nach dem Filtrieren durch ein trockenes Filter wäscht man den Niederschlag 2—3 mal mit 5 n HBr-Lösung in Portionen von 2—3 ml. Filtrat und Waschwässer werden in einem Schütteltrichter mit dem gleichen Volumen Butylacetat einige Minuten geschüttelt. Man verwirft die untere Schicht, schüttelt die organische Schicht mit 3 ml 5 n HBr-Lösung und einigen Natriumthiosulfatkristallen erneut aus und reextrahiert anschließend das Indium durch zweimaliges Ausschütteln mit je 20 ml Wasser. Die wäßrigen Auszüge werden vereinigt und auf 5 ml eingedampft. Dazu gibt man dann 1 ml 4%ige Ascorbinsäurelösung und 0,1—0,2 ml 5%ige Thioharnstofflösung, neutralisiert die Lösung mit Ammoniak gegen Tropäolin 00 und verfährt weiter wie oben angegeben.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 278—280 (1958) [Russisch]. K. Hertzog

Die coulometrische Titration geringer Mengen Cyanid in alkalischer Lösung mit elektrolytisch entwickeltem Hg^{II} ist nach E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers[1] unter optimalen Bedingungen genauer als die argentometrische Titration. Zur Analyse wird die Titrierzelle nach Füllung mit 90 ml 0,5 n Natriumdihydrogenphosphatlösung (71 g/l; p_H 9,05) 10 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und tropfenweise mit soviel 0,001 n Kaliumcyanidlösung versetzt, daß das Potential der Quecksilber-Indicatorelektrode —0,05 V gegen eine gesättigte Kalomelelektrode beträgt. Ist übertitriert, dann wird soviel Quecksilber(II)-ion an der rotierenden amalgamierten Golddrahtelektrode (0,15 × 0,4 cm) entwickelt bis das Indicatorelektrodenpotential wieder erreicht ist. Nach Zugabe der zu analysierenden Cyanidlösung wird sodann (unter Stickstoff ohne Durchperlen der Lösung) auf das Ausgangspotential zurücktitriert mit Elektrolysierstromstärken zwischen 1 und 50 mA. Konzentrationen von 10^{-5} n an Cyanid lassen sich noch auf 1,9% genau bestimmen. Eine direkte Titration unter Verwendung der Potentiometrie als Endpunktsanzeige ist

weniger genau. Selbst an Hand dabei verwendeter Eichkurven liegt der Fehler dann noch bei 3% für 10^{-4} n Lösung. Wesentlich für die Genauigkeit der Bestimmungen ist die Titration beim p_H-Wert 9,0, da bei niederem p_H-Wert mit Verlusten (als HCN), bei höherem p_H-Wert mit Quecksilberoxydbildung zu rechnen ist. Zur restlosen Entfernung von Sauerstoff in der Titrieranordnung werden beide Elektroden am besten 60 sec mit 30 mA kathodisch vorpolarisiert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 65—69 (1958). Inst. Techn., Cambridge, Mass., (USA).
K. Cruse

Die mercurimetrische Bestimmung von Rhodanid-, Cyanid- und Quecksilber(II)-Ionen führt J. Bognár[1] nach dem früher[2] angegebenen Prinzip aus. Bei der *Rhodanidbestimmung* mit 0,1 n Quecksilber(II)-nitratmaßlösung in Gegenwart von 1 Tropfen 0,033 m Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung bewähren sich folgende Triarylmethanfarbstoffe als Indicatoren: Xylenblau VS, Patentblau V, Azurblau S, Erioglaucin A, p-Xylenolsulfophthalein, Cyanin B, Eriogrün B, Cyanoechtgrün, Brillantfirnblau, Setopalin, Setoglaucin O, Astralblau G, Xylencyanol FF und Formylviolett. Die Indicatoren werden als 0,1%ige Lösungen angewendet. Die Indicatorkorrektur ist vorher durch Vergleich mit potentiometrischen Titrationen zu 0,05 ml 0,1 n Lösung ermittelt worden. Die Rhodanidbestimmungen können auch in sehr stark sauren (bis 12 n schwefelsauren) Lösungen genau durchgeführt werden. Lösungen von geringerer Säurekonzentration als 4 n ist etwas mehr Hexacyanoferrat(III) zuzusetzen, um einen scharfen Farbumschlag zu erhalten. Außer in 0,1 n Lösungen sind die Messungen auch im 0,01 n oder besser 0,02 n Maß ausführbar. Die direkte *Titration von Quecksilber(II)-ionen* mit Rhodanidlösung ist trotz der Reversibilität der Indicatoren ungenau, durch Rücktitration von überschüssig zugesetztem Rhodanid mit Quecksilber(II)-nitratmaßlösung ist das Verfahren aber sehr genau. Die mercurimetrische *Cyanidbestimmung* geschieht ebenso wie die Rhodanidbestimmung, Formylviolett eignet sich aber hier nicht als Indicator. Die Bestimmung ist auf 1 Tropfen reproduzierbar.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 37—40 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Acta chim. Akad. Sci. hung. **17**, 27—35 (1958). Techn. Univ., Miskolc (Ungarn). — [2] Bgonár, J., u. O. Jellinek: Magyar Kémiai Folyóirat **63**, 309 (1957); vgl. diese Z. **163**, 367 (1958).
J. Plank

Zur Schnellanalyse von Gemischen, die Ammoniak und Methylamine enthalten geben N. F. Alekseev, L. G. Jakobson, M. P. Dvinjanina und N. N. Lavrent'eva[1] ein aus mehreren bekannten Methoden kombiniertes Analysenschema an. Die salzsaure Probelösung wird in drei Teile geteilt. In dem ersten Teil bestimmt man Dimethylamin polarographisch oder entsprechend den Angaben von N. F. Alekseev und M. P. Dvinjanina[2] nach der Hydrazinmethode. Im zweiten Teil werden die Hydrochloride von Monomethylamin und Ammoniak mit Butanol und Chloroform bestimmt, im dritten wird das Trimethylamin chromatographisch bestimmt. — *Arbeitsweise. Bestimmung von Ammoniak und Monomethylamin.* 50 ml der salzsauren Probenlösung werden auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Den Rückstand behandelt man mit 50 ml wasserfreiem Butanol unter Erwärmen auf dem Wasserbad, wobei man sorgfältig mit einem Glasstab umrührt. Die Lösung wird abfiltriert und der Niederschlag einige Male mit Butanol nachgewaschen. Das Filter mit dem Ammoniumchlorid wird bei etwa 100° C getrocknet, in heißem Wasser gelöst und in einem Meßkolben auf 500 ml aufgefüllt. Davon werden 100 ml abgenommen, mit 30 ml gegen Phenolphthalein neutralisiertem Formalin versetzt und mit 0,5 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein titriert (Verbrauch = a ml 0,5 n NaOH-Lösung). Der Ammoniakgehalt errechnet sich aus der Formel $\% NH_3 = [10000(a/2 + 0{,}0148\,B)0{,}017]/D$, in der B die verwendete Menge

Butanol in Millilitern und D die Einwaage der Probe in g/l bedeuten. Die butanolische Lösung wird in einem Scheidetrichter 10 Minuten lang mit 50 ml dest. Wasser extrahiert. Nach zweimaliger Wiederholung des Ausschüttelns werden die vereinigten wäßrigen Auszüge in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt. In einem aliquoten Teil wird dann Monomethylamin mit Chloroform oder nach VAN SLYKE bestimmt. — *Bestimmung des Monomethylamins nach der Chloroformmethode.* 50 ml der obigen Lösung werden auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und mit 25 ml Chloroform behandelt, wobei man die Masse 3—5 min unter ständigem Rühren auf 50—60° C erhitzt. Das unlösliche Methylaminhydrochlorid wird abfiltriert und mehrmals mit Chloroform gewaschen. Der Niederschlag wird in 50 ml Wasser gelöst, mit 20 ml neutralem Formalin versetzt und mit 0,1 n NaOH-Lösung gegen Phenolphthalein titriert (Verbrauch b ml 0,1 n NaOH-Lösung); $\%\ CH_3NH_2 = [10000\ (b—0{,}148\ B) \cdot 0{,}0031]/D$. Wenn der Ammoniakgehalt der Probelösung unter 0,25 g/l liegt, fällt man in 50 ml der Lösung das Ammoniumsalz mit Natriumhexanitrokobaltat, indem man 30 ml des Reagenses (100 g Natriumhexanitrokobaltat, 50 g Natriumacetat und 250 ml Wasser) dazu gibt, 5 min durchrührt und 20 min stehen läßt. Dann versetzt man mit 50 ml Wasser zum Lösen des Komplexsalzes des Methylamins und filtriert durch eine G 4-Fritte. Man wäscht mit Wasser nach, bestimmt den Ammoniakgehalt nach Destillation mit 30%iger Natronlauge in vorgelegte 0,1 n Schwefelsäure und titriert mit 0,1 n Natronlauge zurück. — *Chromatographische Bestimmung des Trimethylamins.* 100 ml der salzsauren Probelösung werden auf 25 ml eingedampft und in einem Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt. Davon werden 2 ml zum Chromatographieren abgenommen. Die Adsorptionssäule (18 mm ∅, 25 cm Länge) besteht aus zwei Schichten: die untere ist ein Gemisch von 25 g Stärke (60% Feuchtigkeit), 0,25 g geglühtem Calciumoxyd und 20 ml Benzol. Die obere Schicht besteht aus 2 g Stärke, 0,9 g Calciumoxyd und 1 ml Wasser. Man läßt die Analysenlösung durch die Kolonne laufen und eluiert mit Benzol (1 ml/min). Das Ende der Kolonne taucht in ein Becherglas mit Wasser, in dem sich 4—5 Tropfen Bromthymolblau befinden. Diese Lösung wird dann zur Bestimmung von Trimethylamin mit 0,02 oder 0,05 n Schwefelsäure titriert.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 283—287 (1958) [Russisch]. Kemerovsker Stickstoffdüngerwerk. — [2] Zavodskaja Laborat. **21**, 1166 (1955). K. HERTZOG

Die papierchromatographische Bestimmung der Ammonium-, Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Thalliumionen als Pikrate beschreiben F. MODREANU, S. FIŞEL und A. CARPOV[1]. Die Alkaliionen werden in Form von Chloriden, Iodiden oder Nitraten auf Whatman-Papier Nr. 4 aufgetragen, das nach W. MATTHIAS[2] besonders geformt ist. Nach dem Trocknen wird ein Tropfen einer 1%igen acetonischen Natriumpikratlösung auf dieselbe Stelle gegeben. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird 3—4 Std lang mit Nitrobenzol (gesättigt mit Wasser) entwickelt. Es werden folgende R_f-Werte erhalten: Cs 0,20, Rb 0,11, K 0,07, NH_4 0,05, Tl 0,14. Zur Bestimmung einzelner Ionen kann man den entsprechenden Ausschnitt des Chromatogrammes mit 2 ml Aceton extrahieren und die Lösung mit Standardproben vergleichen. Auf diese Weise sind noch 1—5 μg Metall zu erfassen.

[1] Studii Cercetări ştiinţ. **7**, 25—31 (1956) [Rumänisch]. (Mit franz. u. russ. Zus.fass.). — [2] Der Züchter **24**, 313 (1954); vgl. diese Z. **150**, 209 (1956).
D. JENTZSCH

Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Nitraten beschreibt J. M. PAPPENHAGEN[1]. Nitrat wird in alkalischer Lösung mit Eisen(II)-sulfat zu Ammoniak reduziert, das nach einer Dampfdestillation mit einem Pyridin-Pyrazolon-eagens photometrisch bestimmt wird. — *Ausführung.* Etwa 50 ml der zu unter-

suchenden Probe, mit etwa 0,01—0,1 mg Nitratstickstoff, werden in einer Kjeldahl-Apparatur mit 1 ml gesättigter Silbersulfatlösung, 7 ml 5%iger $FeSO_4 \cdot 7H_2O$-Lösung und 20 ml 5%iger Natronlauge versetzt. Die Vorlage wird mit 10 ml einer Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung p_H 3,7 beschickt. Nachdem etwa 50 ml mit einer Geschwindigkeit von 2—2,5 ml/min abdestilliert worden sind, wird 1 ml einer 3%igen Chloramin T-Lösung zugegeben und geschüttelt. Nach 2 min versetzt man die Lösung mit 30 ml Reagens, schüttelt durch und extrahiert mit 45 ml Tetrachlorkohlenstoff (30 sec). Der CCl_4-Auszug wird abgetrennt, filtriert und auf 50 ml aufgefüllt. Die Absorption wird in der 1 cm-Zelle bei 450 mμ gegen einen Blindansatz gemessen. Der Nitratgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Das Verfahren liefert genaue Werte. Nitrite müssen getrennt davon bestimmt und in Abzug gebracht werden. Enthält die Probelösung Ammoniak, so muß sie durch eine mit „Nalcite HCR" beschickte Ionenaustauschersäule geleitet werden. — *Reagenslösung. A.* 0,63 g 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon werden unter Erwärmen auf 75° C in 250 ml Wasser gelöst. *B.* 0,05 g 3,3′-Dimethyl-1,1′-diphenyl-(4,4′-bis-2-pyrazolin)-5,5′-dion werden in 50 ml Pyridin gelöst. Beide Lösungen werden vor der Bestimmung vereinigt. Die Mischung ist 1 Std haltbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 282—284 (1958). Kenyon Coll., Gambier, Ohio (USA.). H. Zimmer

Kleine Mengen Di-(Pyro)-phosphat (< 1%) neben (Mono-Ortho-)phosphat bestimmen W. B. Chess und D. N. Bernhart[1] auf empirischem Weg (photometrisch), indem sie von der Tatsache Gebrauch machen, daß der Fe^{III}-Diphosphatkomplex sich bei Gegenwart von Hydroxylammoniumchlorid als Reduktionsmittel nur langsam in den Fe^{II}-1,10-Phenanthrolinkomplex umwandeln läßt, während der Fe^{III}-Monophosphatkomplex sich schneller reduzieren läßt. — *Arbeitsvorschrift. Aufstellen der Eichkurve.* 50,0 g $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ werden auf genau 500 ml mit Wasser gelöst. 20 ml-Aliquoten werden in zwölf 50 ml-Nessler-Gefäße übergeführt, und diese zu Paaren zusammengestellt (je 1 für die Blindbestimmung). Je 1 ml der Diphosphatlösung (1 g/500 ml Wasser) gibt man zum 2. Paar, je 2 ml zum 3., je 4 ml zum 4., je 6 ml zum 5. und je 8 ml zum 6. Zu je einem Gefäß jedes Paars fügt man 10 ml Eisenstandardlösung (mit 0,08 mg Fe). Nach Durchmischen werden in alle Gefäße 5 ml Eisessig und 5 ml 10%ige Hydroxylammoniumchloridlösung zugesetzt, dann wird auf 45 ml verdünnt und gemischt. Alle Gefäße werden in ein zwischen 30 und 40° C eingestelltes Wasserbad (gleiche Temperatur wie für die nachfolgenden Bestimmungen!) gestellt, dessen Temperatur auf ± 0,2° C eingehalten werden muß. Nach Erreichen der Wasserbadtemperatur setzt man zu der ersten Blindlösung 4 ml 0,1%ige 1,10-Phenanthrolinlösung, verdünnt mit Wasser auf 50 ml und mischt. Hier wie bei allen folgenden Lösungen muß die Photometerablesung bei 515 mμ genau 2,5 min nach dem Verdünnen auf 50 ml erfolgen. Das gleiche Verfahren wird mit der andern Probe des ersten Paares und dann mit allen übrigen Paaren durchgeführt. Die Absorption wird dann gegen den Diphosphatgehalt aufgetragen. — *Analyse von Proben unbekannten Diphosphatgehalts.* 10 g der Probe werden in Wasser auf 100 ml gelöst. Zwei 20 ml-Aliquoten werden in 50 ml-Neßler-Gefäße gegeben, von denen die eine Probe wieder als Blindbestimmung dient. Im übrigen wird verfahren wie oben beschrieben. — Falls man andere Monophosphate als $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ untersucht, muß die Probemenge so gewählt werden, daß die gleiche Monophosphatkonzentration resultiert wie beschrieben. Weiterhin muß die Eisessigmenge so gewählt werden, daß die Lösung nach deren Zusatz den gleichen p_H-Wert besitzt wie bei dem obigen Verfahren (3,6). Die Fehlergrenze beträgt ± 0,04% [absolut]. Kondensierte Phosphate (n ≧ 3), CaO und MgO stören.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 111—112 (1958). Victor Chem. Works, Chicago Heights, Ill. (USA). W. Dewald

Die Methode der aufsteigenden papierchromatographischen Trennung der Polyphosphate von EBEL[1] hat G. G. BERG[2] verbessert. Er läßt auf das Papier (Schl. & Sch. Nr. 589, Orangeband), auf das die zu untersuchende Substanz aufgebracht worden ist, zuerst eine Atmosphäre einwirken, die mit den Dämpfen einer wäßrigen Lösung gesättigt ist, die identisch ist mit dem Lösungsmittelgemisch, das für die chromatographische Trennung verwendet wird, unter Weglassen des organischen Lösungsmittels. Dazu werden an der Wand des Entwicklungsgefäßes 2 Filterpapierstreifen angebracht, die mit der wäßrigen Lösung getränkt sind. Das Chromatogrammpapier wird in bekannter Weise im Entwicklungsgefäß mittels eines Glasstabs aufgehängt, der verschiebbar in einem Stopfen im Deckel des Entwicklungsgefäßes steckt. Das Chromatogrammpapier bleibt 4—12 Std frei hängen und wird dann erst in das Lösungsmittelgemisch am Boden des Gefäßes eingetaucht. Diese Vorbereitung hat zur Folge, daß das Papier sich hydratisiert, wobei es sich streckt. Die R_f-Werte werden durch diese Vorbehandlung wesentlich besser konstant. — Verf. untersucht ausführlich den Einfluß der Zusammensetzung und des p_H-Werts des Lösungsmittelgemischs. Folgende Lösungsmittelgemische werden besonders empfohlen: *1.* Saures Lösungsmittelgemisch: 75 Teile Isopropanol, 20 Teile Wasser, 5 Teile 89%ige Ameisensäure, 0,1 Teil Ammoniaklösung (26° Bé) mit Trichloressigsäure auf p_H 1,4 titriert; Wanderungsgeschwindigkeit der Front: etwa 22 cm in 12 Std, etwa 29 cm in 24 Std, etwa 33 cm in 34 Std, Temperatur: 20—22° C *2.* Alkalisches Lösungsmittelgemisch: 50 Teile Methanol, 10 Teile n-Butanol, 22 Teile Wasser, 18 Teile Ammoniaklösung (26° Be), mit 25%iger Ameisensäure auf p_H 11,4 titriert; frontale Wanderungsgeschwindigkeit etwa 36 cm in 14,5 Std, Temperatur: 20—22° C. Die R_f-Werte sind in der Tabelle angegeben.

Tabelle

Phosphat	R_f-Werte	
	Lösungsmittelgem. 1	Lösungsmittelgem. 2
Monophosphat $[(NH_4)_2HPO_4]$	0,70 ± 0,073	0,44 ± 0,048
Diphosphat $(Na_4P_2O_7)$	0,55 ± 0,097	0,22 ± 0,040
Triphosphat $(Na_5P_3O_{10})$	0,41 ± 0,043	0,17 ± 0,028
Tetraphosphat $(Na_4P_4O_{12})$	0,29 ± 0,045	0,18
Trimetaphosphat $[(NaPO_3)_3]$	0,24 ± 0,033	0,81 ± 0,028
Tetrametaphosphat $[(NaPO_3)_4]$	0,08 ± 0,025	0,68 ± 0,073
Hochkondensiertes Polyphosphat (Graham-Salz)	0	0

[1] EBEL, J.-P. u. Mitarb.: Bull. Soc. chim. France, **20**, 991 (1953); **22**, 1087 (1955); C. R. Acad. Sci. **233**, 415 (1951); vgl. diese Z. **136**, 290 (1952); **149**, 278 (1956). — Vgl. auch WESTMAN, A. E. R., A. E. CROWTHER u. Mitarb.: Nature **168**, 740 (1951); Chemistry in Canada **4**, 35 (1952); Analyt. Chemistry **26**, 1383 (1954); J. Amer. Ceram Soc. **37**, 420 (1954); vgl. diese Z. **149**, 283 (1956). — GRUNZE, H., u. E. THILO: S.-B. dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. Math. allg. Naturwiss. **1953**, 2. Aufl. (1955), 1. — KARL-KROUPA, E.: Analyt. Chemistry, **28**, 1091 (1956); vgl. diese Z. **155**, 371. (1957). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 213—216 (1958). Nat. Lab., Upton, L. I., N.Y. (USA). W. DEWALD

Bei der polarographischen Untersuchung von Natriumdithionit hat F. PÉTER[1] in alkalischer Lösung (p_H 7—14) eine gut definierte anodische Stufe beobachtet, deren Halbwellenpotential in 1 n Natronlauge bei 0° C, gegen die gesättigte Kalomelelektrode gemessen, —0,499 Volt beträgt. Diese Stufe ist bis 20° C beständig, mit ansteigender Temperatur wird aber die Stufenhöhe niedriger und es erscheint eine

stets wachsende zweite Stufe. Bei 80—90° C verschwindet die erste Stufe ganz und nur die zweite bleibt bestehen. Dieser Vorgang ist reversibel. Der Temperaturkoeffizient konnte nicht bestimmt werden. Auf die Änderung des Quecksilberniveaus reagieren die erste und zweite Stufe verschieden, ein Zeichen, daß die zweite Stufe nicht von einem in der Lösung, sondern an der Elektrode gebildetem Produkte stammt, also Folge von kinetischen Strom ist. Bei ansteigender Temperatur ist neben der zweiten Stufe eine mit dieser stets gleiche kathodische Stufe zu beobachten; die aus dem Dithionition gebildete Modifikation nimmt also an der anodischen und kathodischen Reaktion mit gleicher Elektronenzahl teil. Von den Verunreinigungen des Dithionits stören in alkalischer Lösung Thiosulfat und Sulfit nicht, Sulfid verzerrt die Stufe vollständig. Diese Störung kann aber durch Zugabe von frischgefälltem Zinkcarbonat (Fällung von Sulfid) ausgeschaltet werden. Die zur Gehaltsbestimmung notwendige Eichkurve kann wegen der Zersetzlichkeit des Dithionits nicht aufgestellt werden, indem man von einer konz. Lösung ausgehend eine Lösungsserie herstellt. Daher wird die Konzentration jeder Lösung nach dem Polarographieren jodometrisch festgestellt. Zwecks Verhütung der Oxydation wird in Stickstoffatmosphäre in einem Kolben gearbeitet, durch dessen Kork die Elektroden, die Büretten und das Gaszuleitungsrohr führen. Aus den Messungen geht hervor, daß zwischen Stufenhöhe und Dithionitkonzentration von $9 \cdot 10^{-4}$ bis $3 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter ein linearer Zusammenhang besteht. Zur Ausführung einer Bestimmung wird mittels einer orientierenden Bestimmung die zulässige Einwaage ermittelt, dann die entsprechende Menge in 1 m Natronlauge gelöst, die Lösung unter 20° C gekühlt und polarographiert. Um die Oxydation durch gelösten Sauerstoff zu verhindern, löst man vorher Natriumsulfit, da dieses den Sauerstoff verbraucht und bei p_H 13 unschädlich ist. Die Genauigkeit beträgt ungefähr 0,05 g Natriumdithionit je Liter.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 30—34 (1958) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ., Budapest (Ungarn). J. Plank

Sulfat. *Über den Nachweis von Sulfat auf Papierchromatogrammen* berichtet J. A. Coch Frugoni[1]. Wenn man nach der aufsteigenden Methode mit Butanol/1 n-Salzsäure als Transportmittel 8 Std auf Whatman-Papier Nr. 1 chromatographiert, so erhält man nach dem Trocknen bei 105° C im Luftbad bei Anwesenheit von Sulfat dunkle Flecken. Salpeter- und Phosphorsäure reagieren ähnlich. Sie können aber durch ihre R_f-Werte unterschieden werden. Die Laufzeit des Chromatogramms soll 8 Std nicht überschreiten. Die Empfindlichkeit beträgt etwa 20 μg H_2SO_4, kann aber bei Anwendung von UV-Licht auf 5 μg H_2SO_4 gesteigert werden. Allerdings ist die mit UV-Licht auftretende Fluorescenz nicht sehr beständig. Alkali- und Erdalkalisulfate können durch ihre R_f-Werte (0—0,1) von freier Schwefelsäure unterschieden werden.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 90—91 (1958). Fac. Quím. Farmac., Montevideo (Uruguay). H. Zimmer

Zur Bestimmung geringer Sulfatmengen haben I. Iwasaki, S. Utsumi, K. Hagino, T. Tarutani und T. Ozawa[1] ein spektralphotometrisches Verfahren ausgearbeitet. Das Sulfat wird mit saurer Bariumchromatsuspension versetzt und dann durch Zugabe von Ammoniak das Bariumsulfat gefällt. Eine der Sulfatmengen äquivalente Chromatmenge wird freigemacht und kann durch Diphenylcarbazid colorimetrisch bestimmt werden. Zur Eliminierung des Carbonateinflusses werden Ca-Ionen zugesetzt. — *Ausführung.* 5 ml der zu untersuchenden Lösung werden mit 2 ml Bariumchromatsuspension (siehe unten) versetzt und gut gemischt. Nach 2—3 min werden 0,5 ml Ammoniaklösung (1,85 g $CaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ werden in 500 ml 6 m Ammoniak gelöst) und 5 ml Äthanol zugesetzt. Der p_H-Wert der Lösung soll jetzt etwa

9,8 betragen. Nach 10 min wird mit 4000 U/min zentrifugiert. Enthält die Probelösung mehr als 20 ppm Sulfat, so kann direkt die Färbung des freigemachten Chromates bei 370 mμ photometriert werden. Ist die Konzentration geringer, so wird 1 ml Diphenylcarbazidreagens (1 g Diphenylcarbazid werden unter Zusatz von 1 ml 1 m Salzsäure in 100 ml Äthanol gelöst) und 0,7 ml 6 m Salzsäure zur zentrifugierten Lösung gegeben und nach 5 min die Absorption bei 545 mμ gemessen. Der Sulfatgehalt wird den unter gleichen Bedingungen aufgestellten Eichkurven entnommen. Die Methode liefert brauchbare Resultate für 0,3—100 ppm Sulfat Störende Ionen sind Pb^{2+}, Phosphat, Vanadat, Selenat, Arsenat, Molybdat, Selenit und Thiosulfat. Die Grenzkonzentrationen in ppm sind für verschiedene geprüfte Ionen: Na^+ (5000), Cl^- (5000), K^+ (1000), NH_4^+ (1000), ClO_4^- (1000), Silicat (50), NO_3^- (50), CO_3^{2-} (50), Mg^{2+} (100), Ca^{2+} (100), Sr^{2+} (10), Ag^+ (10), Zn^{2+} (10), Hg^{2+} (10) Fe^{3+} (10), Al^{3+} (10), Mn^{2+} (10). Bei der Anwesenheit von Kupfer muß vor der Diphenylcarbazidzugabe 0,1 ml 0,2 m ÄDTA-Lösung zugesetzt werden. — *Bariumchromatsuspension.* 10 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ werden in 100 ml Wasser gelöst und heiß mit 800 ml 1%iger Kaliumchromatlösung gefällt. Der Niederschlag wird dreimal mit 500 ml heißem Wasser gewaschen, in 100 ml 2 m Salzsäure gelöst und auf 700 ml verdünnt. Nach Zusatz von 105—110 ml 2 m Ammoniaklösung wird der Niederschlag abgesaugt, gewaschen und 1 Std bei 105° C getrocknet. 2,5 g des Bariumchromates werden in 200 ml einer 0,5 m Essigsäure und 0,01 m Salzsäure enthaltenden Lösung suspendiert ($p_H \approx 2{,}4$).

[1] Bull. chem. Soc. Japan **30**, 847—851 (1957). Inst. of Techn., Orkayama Meguro-ku, Tokyo (Japan). H. Zimmer

Zur komplexometrischen Bestimmung von Sulfat bei Betriebsanalysen verwenden L. Légrádi und S. Füsti Molnár[1] einen aus Eriochromschwarz T und Natriumrhodizonat bestehenden Mischindicator, der im Äquivalenzpunkt einen scharfen Farbumschlag von Bläulichrot nach Grün gibt. — *Ausführung.* Die 30—40 mg Sulfation als Schwefelsäure oder neutrales Sulfat enthaltende Lösung wird mit 25 ml 0,02 m Bariumchloridlösung, 2 ml Pufferlösung (8,25 g Ammoniumchlorid + 113 ml konz. Ammoniak im Liter), 2 Tropfen Eriochromschwarz T-Lösung (0,5 g Farbstoff in 15 ml Wasser + 0,5 ml 1 n Sodalösung mit Isopropylalkohol auf 100 ml ergänzt), 5 Tropfen täglich frisch bereiteter Natriumrhodizonatlösung (0,4 g in 100 ml Wasser) versetzt. Der Bariumüberschuß wird dann mit 0,01 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag von Rot nach Grün zurücktitriert. Ebenso wird die Bariumchloridmaßlösung eingestellt. Je nach dem Mischungsverhälnits der beiden Indicatorlösungen ist der grüne Farbton heller oder dunkler. Sind in der Lösung Kupfer, Cadmium oder Nickel zugegen, werden diese durch 0,5 g Kaliumcyanid maskiert. Es stören Pb, Hg^I, Bi, As, Sb, Sn, Co, Fe, Mn und die Erdalkalimetalle.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 29—30 (1958) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Füzfögyártelep, Veszprémmegyei Festékgyár (Ungarn). J. Plank

Fluor. Z. Szabó, M. Beck und K. Tóth[1] benutzen zur colorimetrischen Bestimmung des Fluoridions dessen extraktionsvermindernde Wirkung. Bekanntlich bildet Fluoridion mit Eisen(III)-ionen einen farblosen Komplex, daher wird durch Fluorid die Farbstärke von Eisen(III)-rhodanid der Fluoridkonzentration entsprechend geschwächt. Durch Extraktion des Eisen(III)-rhodanidkomplexes wird die Empfindlichkeit der Fluoridbestimmung erhöht. Nach den Feststellungen der Verff. verursacht Fluorid die größte Extinktionsverminderung bei p_H 2,9, daher ist die Lösung auf diesen p_H-Wert einzustellen, nicht wie nach bisherigen Angaben auf p_H 2. — *Ausführung.* In einem 50 ml-Meßkolben werden 5 ml $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m Eisen(III)-ammoniumsulfat- und 8 ml 0,1 m Natriumrhodanidlösung vermischt; von der

genau neutralisierten Fluoridlösung wird ein 10—100 μg Fluoridion enthaltender Anteil zugegeben. Die Lösung wird auf nahezu 50 ml verdünnt, genau auf p_H 2,9 eingestellt und aufgefüllt. Nach Ausschütteln mit 15 ml Amylalkohol wird die Extinktion im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 50 gemessen. Unter den gleichen Bedingungen wird ein Blindwert festgestellt. Die Genauigkeit beträgt $\pm$ 5%.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 35—37 (1958) [Ungarisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Szeged (Ungarn). J. Plank

Chlorid, Bromid, Jodid. *Chloridmengen von 50—1000 μg in 30 ml Lösung* können auch bei Gehalten von 0,1—2 g anderer Elektrolyte in diesem Volumen auf $\pm$ 10 μg genau in 5 min nach A. L. Juliard[1] automatisch titriert werden, wenn bei amperometrischer Titration mit Silbernitrat in stark gerührter Lösung (1800 U/min) an Silber gegen eine Quecksilberanode bei —0,1 Volt gearbeitet wird und bei Beginn der Titration mittels Potentiometer 90—180 mV angelegt werden. Der Stromfluß ist im Äquivalenzpunkt ein Minimum und wird zur Steuerung der Titration verwendet: Der Stromfluß wird auf einem Kompensographen registriert, dessen Vorschub an die Zulaufbürette so gekoppelt ist, daß automatisch 0,060 ml je min ausfließen (Capillarspitze von 0,1 mm Durchmesser als Auslauf, so daß Volumina bis hinab zu 0,001 ml ablesbar sind). Die Schreibfeder zieht einen Kontakt mit, der bei Umkehr der Feder im Minimum geöffnet wird, wodurch die Titration automatisch endet. Die Silberkathode, ein im Zickzack über die Fläche von 1 cm² gebogener Silberdraht von 6 cm Länge und 1 mm Stärke, muß elektrolytisch aktiviert sein: Sie wird hierfür einige Sekunden in Salpetersäure (1:1) weiß gebeizt, dann sofort gewaschen. In 20 ml 5%iger Natriumhydrogensulfatlösung, mit 10 ml $2 \cdot 10^{-3}$ m Natriumchloridlösung versetzt, wird die Kathode mit 130 mV vorpolarisiert. Schließlich wird eine Titration ausgeführt, bis etwa 20% Überschuß an 0,1 m Silbernitratlösung zugesetzt sind. Nach Waschen mit Wasser ist die Kathode betriebsbereit für fast beliebig viele Titrationen. Die Methode ist auch in 0,1 n salpetersaurer oder phosphorsaurer Lösung anwendbar, wenn die Quecksilberbodenanode durch eine zweite Silberelektrode ersetzt ist. Ein Gelatinezusatz ist ohne nachteiligen Einfluß. Eine ausführliche Diskussion des Verhaltens der Silberelektrode ist angeschlossen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 136—140 (1958). Houdry Process Corp., Linwood, Pa. (USA). K. Cruse

A. J. Martin[1] berichtet über eine *potentiometrische Bestimmungsmethode von Chlorid, Bromid und Jodid in Gemischen.* Die Potentialsprünge sind selbst bei großen Molverhältnissen deutlich festzulegen. Als Indicatorelektrode dient eine Silberelektrode, während als Bezugselektrode die Kalomelelektrode benutzt wird. Die Feststellung der Äquivalenzpunkte der einzelnen Ionen erfolgt graphisch. Nach Anbringen von Korrekturen, die mittels der statistischen Analyse abgeleitet werden können, lassen sich die Halogenide in weiten Molverhältnissen nebeneinander bestimmen. So können 0,05—0,1 mMol Br^- und 0,05—0,1 mMol Cl^- neben 10 mMol J^-, 0,05—0,1 mMol J^- und 0,1—0,3 mMol Cl^- neben 10 mMol Br^- und 0,1—0,2 mMol Br^- sowie 0,1—0,2 mMol J^- neben 10 mMol Cl^- eindeutig erfaßt werden. — Die Bestimmung von 0,1 mMol Br^- neben 10 mMol Cl^- macht Schwierigkeiten. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Lösung wird auf 150 ml verdünnt und tropfenweise mit 1,5 m Salpetersäure auf einen p_H-Wert von etwa 1 gebracht. Eine zu hohe Konzentration an Salpetersäure ist zu vermeiden. — Das Original enthält

ausführliche theoretische Einzelheiten, die sich zur kurzen Wiedergabe nicht eignen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 233—237 (1958). E. I. du Pont de Nemours, Wilmington, Del. (USA). H. Zimmer

Eisen. O. A. Songina, N. G. Kemeleva und M. T. Kozlovskij[1] beschreiben ein *Verfahren zur coulometrischen Bestimmung von Mikrogrammengen Eisen mit elektrolytisch erzeugtem Permanganat*, das sich von der von P. S. Tutundžić und S. Mladenović[2] angegebenenArbeitsweise hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß die Endpunktsbestimmung amperometrisch erfolgt. Als Elektrolyt dient eine Lösung von 0,4 g $MnSO_4$ in 25 ml 7 n Schwefelsäure, die also in bezug auf das Mangansalz 0,06 m ist[2]. Generatoranode ist ein Platinblech (1 × 2 cm), Kathode ein Pt-Draht, die Verbindung zwischen beiden wird durch eine Natriumsulfatbrücke hergestellt. Das Elektrolysiergefäß enthält im Übrigen einen Rührer, einen Einfülltrichter, einen Ablaßhahn und die Indicatorelektrode. Im Generatorstromkreis bildet eine hochvoltige Trockenbatterie die Stromquelle, die Stromstärke kann mit Hilfe von Hochohmwiderständen reguliert und an einem empfindlichen Instrument abgelesen werden. Indicatorelektrode ist ein 0,5 m langer Platindraht, Vergleichselektrode ein Quecksilberjodid-Halbelement (E = 0,015 V), die Verbindung ist wieder durch eine Natriumsulfatbrücke hergestellt. Man bringt in das mit dem Elektrolyt beschickte Elektrolysiergefäß die zu analysierende Lösung von zweiwertigem Eisen, schaltet den Rührer ein, legt an die Indicatorelektrode die elektromotorische Kraft von + 0,7 V an (bei der im Indicatorstromkreis praktisch kein Strom fließt), stellt im Generatorstromkreis eine Stromstärke von etwa 0,6—0,9 mA ein[2] und setzt die Elektrolyse bis zum plötzlichen Stromanstieg im Indicatorstromkreis fort. Die Dauer wird an einer Sekundenuhr abgelesen. In dem Diagramm (Zeit in Sekunden-Galvanometerausschlag im Indicatorstromkreis) ergibt sich der Äquivalenzpunkt als Schnittpunkt zweier Geraden. Nach den mitgeteilten Beleganalysen treten bei der Bestimmung von 28 oder 56 μg Fe^{II} maximal 10% Fehler auf, bei 6 μg Fe^{II} steigen die Fehler bis auf 50% (relativ).

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 896—900 (1957) [Russisch]. Kasachische Staatl. Univ. — [2] Anal. chim. Acta **12**, 382, 390 (1955); vgl. diese Z. **148**, 121 (1955/56).
W. Böhm

Ein Verfahren zur colorimetrischen Mikrobestimmung von Kobalt und Kupfer mit *Natrium-p-aminosalicylat* haben R. Ralea und N. Iorga[1] ausgearbeitet. Mit der Methode können 0,1—12 μg Co/ml bei einer Verdünnung von 1:10000000 und bis zu 0,033 mg Cu/ml bei einer Verdünnung von 1:3500000 erfaßt werden. Folgende Elemente stören bis zu den angegebenen Mengenverhältnissen die Kobaltbestimmung nicht: Fe (1:40), Pb (1:1000), Mn (1:60), Sn (1:1000), V (1:1000), Cr (1:600) und Ni (1:70). Die Kupferbestimmung kann neben den Metallen Fe (1:40), Pb (1:100), Sn (1:100) und Cd (1:60) durchgeführt werden. — *Ausführung. Kobalt.* Einige Milliliter der Probelösung mit 0,003—0,3 mg Co versetzt man in einem 25 ml-Meßkolben mit 5 ml einer 0,4 m Lösung von Natrium-p-aminosalicylat, 10 ml 4 m Natronlauge und einigen Körnchen Na_2O_2. Nach etwa 10 min, wenn die Farbintensität ihr Maximum erreicht hat, fügt man 0,75 ml 1 m Na_2SO_3-Lösung hinzu, füllt zur Marke auf und mißt die Extinktion mit einem Grünfilter. Die Farbe bleibt 30 min stabil. — *Kupfer.* Zur Probelösung mit 0,008—0,8 mg Cu gibt man in einen 25 ml-Meßkolben 5 ml 0,4 m Reagenslösung, 10 ml 4 m Natronlauge, 0,15 bis 0,20 g Na_2O_2 und nach 20 min 1,25 ml 1 m Na_2SO_3-Lösung, füllt zur Marke auf und colorimetriert innerhalb von 30 min ebenfalls mit Grünfilter.

[1] An. Ştiinţ. Univ. Jaşi, N.S., Sect. 2, 211—226 (1956) [Rumänisch]. (Nach franz. Zus.fass. ref.) Univ. „Al.I.Cuza", Jaşi (Rumänien). G. Denk

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Die Alkoholbestimmung in Whisky mittels Aräometers ist infolge der Färbung oder gelöster Stoffe ungenau. R. A. Nelson, M. J. Pro und A. P. Mathers[1] bestimmen die durch die Feststoffe bedingte Verdunkelung mittels eines Vergleichsblocks mit Standardfarbmustern, die bei 430 mμ ausgemessen sind, und können damit den Minderalkoholgehalt ausgleichen. Eine Destillation ist nicht erforderlich.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 139—140 (1958). Internal Revenue Service, Washington, D.C. (USA). B. Rossmann

Der Nachweis von raffiniertem Schmalz oder von Verschnitten von reinem mit raffiniertem Schmalz läßt sich nach H. P. Kaufmann, J. G. Thieme und F. Volbert[1] durch eingehende spektroskopische Untersuchung erbringen. Die Bildung einer Differenzkurve aus den Absorptionskurven vor und nach Behandlung mit Bleicherden zeigt das typische Bild einer Triensäure vom Typ der β-Elaeostearinsäure. Die Zunahme der Absorption im Triengebiet, d. h. eine Erhöhung des $E^{1\%}_{1\,cm}$-Wertes bei 268 mμ bedeutet immer, daß es sich nicht um ein frisches sondern bearbeitetes Schmalz handeln muß. Die die Absorption verursachenden Chromophore bestehen entweder aus sekundären Absorptionsprodukten ketonischen Charakters oder aus konjugiertem Trien. Die Chromophore lassen sich durch Raffination nicht aus dem Schmalz entfernen. Verff. schlagen vor, 0,3—0,4 als obere Grenze des $E^{1\%}_{1\,cm}$ (268 mμ)-Wertes zu wählen. Alle höheren Absorptionen sind fälschungsverdächtig. An zahlreichen Versuchen wird der Einfluß der Autoxydation auf das Dien- und Triengebiet, auf die Zunahme der Peroxydzahl und die T-, Q- und R-Werte dargestellt. Der Einfluß der Temperatur und der von Bleicherden wird studiert. Die Berechnung der Trienmengen aus den Extinktionswerten ist angegeben. Zur Verfeinerung der Methode sind Anreicherungsverfahren erläutert, die einerseits auf Abpressen der festen Phase, andererseits auf fraktionierter Kristallisation aus Hexan beruhen. Dadurch wird die Genauigkeit verdreifacht, so daß sich noch Zusätze von 3—4% an raffiniertem Schmalz nachweisen lassen.

[1] Fette u. Seifen **59**, 1037—1048 (1957). Dtsch. Inst. Fettforschg., Münster i. W. B. Rossmann

Mit dem Nachweis der Alkali-Raffination von verdorbenem Schweineschmalz beschäftigen sich J. Wurziger und E. Lindemann[1]. Da die Alkalibehandlung das Schweineschmalz so verändert, daß organoleptisch keine Genußuntauglichkeit feststellbar ist, müssen die sekundären Fettveränderungen durch die vorhergegangene Verdorbenheit ermittelt werden. Diese drückt sich im Oxysäuregehalt aus, der sich weder durch Alkalibehandlung noch durch Bleicherden wesentlich vermindern läßt. Wird bei kleiner Lea-Zahl und sehr niedriger Säurezahl ein hoher Wert für Oxysäuren gefunden, so handelt es sich um ein aus untauglichem oder verdorbenem Rohfett gewonnenes Schweineschmalz. Ebenso sind verdorbenes Schweineschmalz und Gemische mit Raffinaten zu erkennen. Der Nachweis der Oxysäuren, die nach H. P. Kaufmann besser „Polyketosäuren" genannt werden sollten, geschieht durch Messung einer Extinktion, die mittels der Verseifungs-Jodfarbzahl nach F. Pallauf[2] erhalten wird. Dazu werden 2 g filtriertes Schweineschmalz in einem mit Uhrglas bedecktem Becherglas oder in einem mit Steigrohr versehenem Erlenmeyer-Kölbchen mit 10 ml farbloser 0,5 n alkohol. Kalilauge 2 min zum Sieden erhitzt. Bei längerer Verseifungszeit nimmt die Braunfärbung meist wieder

ab. Anschließend wird mit 96%igem Äthanol in einen 25 ml-Meßkolben übergespült und nach Zugabe von 3 ml Wasser schnell auf 20° C abgekühlt. Nach dem Auffüllen mit 96%igem Alkohol bis zur Marke wird nach insgesamt 10 min im lichtelektrischen Colorimeter die Extinktion mit Filter S 47 E in einer 1 ml-Küvette gemessen. Etwaige störende Trübungen lassen sich durch Filtration entfernen. Um die Eigenfarbe von Schmalz auszuschalten, wird gegen eine ätherische Schmalzlösung (2 g in 25 ml) verglichen. Da die mit 10 ml alkoholischer Kalilauge und 2 g Schweineschmalz auftretende Braunfärbung dem Lambert-Beerschen Gesetz nur bis zur Extinktion von etwa 0,3 folgt, muß bei stärkerer Braunfärbung eine geringere Schichtdicke gewählt bzw. stärker verdünnt werden. Um eine bessere Vergleichsmöglichkeit zu erreichen, wird die gemessene Extinktion auf 100% Schweineschmalz umgerechnet. Da verschiedene Antioxydantien mit alkohol. Kalilauge ebenfalls Braunfärbung ergeben, muß das Schmalz zuvor mit Hilfe von Schnellmethoden auf Antioxydantien untersucht werden. Die Methode vermag die Beurteilung eines Schmalzes da zu klären, wo die übrigen Bestimmungen kein eindeutiges Bild ergeben.

[1] Fette u. Seifen **60**, 99—103 (1958). Bremen. — [2] Seifen-Öle-Fette-Wachse **75**, 51 (1949). — Fette u. Seifen **52**, 370, 434 (1950). B. Rossmann

Zinn in Obst- und Gemüsekonserven bestimmt Z. Malkus[1] oscillographisch-polarographisch (nach der Methode von Heyrovský) in folgender Weise: 5 g der Probe werden in der Wärme mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure mineralisiert, gegen Ende der Mineralisierung unter Zugabe von 30%igem Wasserstoffperoxyd. Der Rückstand wird zweimal mit dest. Wasser ausgekocht. Die in der Regel farblose Lösung (2 ml) wird in der Wärme mit 10%iger Salzsäure verdünnt und auf 20 ml aufgefüllt. Zur Analyse werden 4,5 ml 10%ige Salzsäure und 0,5 ml der vorbereiteten Probelösung in einem Polarographiergefäß nach Spalenka (8 ml Inhalt) durchgemischt, es wird Quecksilber als Bodenanode eingefüllt und schließlich — ohne weitere Belüftung — die Quecksilbertropfelektrode (t = 2,5 sec, Hg-Säule 38 cm) eingesetzt. Dann wird mit einem Spannungsdurchlauf von 0—2 V bei einer Stromstärke des polarisierenden Stromes von 0,6 mA mit dem Polaroskop P-524 (Fa. Křižik) das dV/dt = f(V) Oscillogramm aufgenommen, auf dem sich Zinn als scharfer Einschnitt zu erkennen gibt. Die Einschnittstiefe als Maß des Zinngehalts wird nach der Methode von R. Kalvoda[2] durch intermittierende gleichzeitige Abbildung einer Horizontallinie gemessen (kalibrierter Verschieber) und durch Vergleich mit Eichoscillogrammen und einer aus diesen gewonnenen Eichkurve (Teilstriche am Verschieber gegen Zinngehalt) bestimmt. Die Horizontallinie kann auch auf den zulässigen Zinngehalt fest eingestellt werden, so daß bei Serienmessungen schnell zulässige oder zu hohe Zinngehalte erkennbar sind, letzteres sobald der Einschnitt im Oscillogramm diese Horizontallinie durchschneidet. — Durch Vergleich der Ergebnisse mit als 100%ig genau angenommenen Analysen durch Colorimetrie mit Quercetin wird ein Fehler von nicht über 10% festgestellt, der vor allem mit Rücksicht auf den kurzen Zeitbedarf für diese Methode als voll ausreichend angesehen wird. Die Empfindlichkeit der Methode liegt bei 1 μg Sn je Milliliter. Übliche Beimengungen von Fe, Ca, Mg, Cu, Chlorid oder Sulfat beeinflussen die Ergebnisse nicht. Blei stört bei Gehalten bis zu 5 mg je 1000 g Probe ebenfalls nicht. Die Ergebnisse sind vorzüglich reproduzierbar, wenn bei Eichaufnahmen und Analysen streng die gleichen Bedingungen eingehalten werden.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **106**, 257—262 (1957). Hygiene Inst. Prag (ČSR). — [2] Coll. czechoslov. chem. Commun. **20**, 1503 (1955); vgl. diese Z. **154**, 134 (1957); **160**, 138 (1958). K. Cruse

Über die Einsatzmöglichkeiten der Spektralphotometrie bei der Untersuchung von Milchprodukten berichten M. E. Schulz und H. F. Hetzel[1] in einer einführenden Mitteilung. Nach einer ausführlichen Darstellung allgemeiner Grundlagen und der Apparatur (Beckman Recording Spektralphotometer DK 1, Doppelstrahlgerät mit Quarzmonochromator) geben die Verff. einige Anwendungsbeispiele für die *Untersuchung von Butter* im Wellenlängenbereich von 220 bis 3500 mμ. Geschmolzenes Butterfett aus Sauerrahmbutter wird von 350 bis 1700 mμ direkt in 1 cm-Küvetten gegen Luft gemessen, von 220 bis 350 mμ eine 1 bzw. 0,02%ige Lösung in Cyclohexan gegen Cyclohexan und von 1700 bis 3500 mμ eine 10%ige Butterfettlösung in Tetrachlorkohlenstoff gegen reines Lösungsmittel. Es ergeben sich in allen Spektralbereichen charakteristische Spektren. Mit Ausnahme der Banden im sichtbaren Gebiet, die dem Carotin zugeschrieben werden, wird eine Deutung der Absorptionsbanden nicht gegeben. Die Spektren von Butterfett verschiedener Herkunft (Deutschland, Schweden, Dänemark) sind unterschiedlich. Ferner werden die Spektren von ein- und derselben Butter frisch, nach 3tägiger Lagerung bei 105°C und 3wöchiger Lagerung bei 15°C in abgepacktem Zustand gemessen. Bei 3wöchiger Lagerung sind die Spektren im UV und IR erheblich von denen der Frischbutter verschieden, während die Carotinbande erhalten geblieben ist. Bei der Behandlung bei 105°C ist neben anderen Veränderungen auch die Carotinbande im sichtbaren Spektrum verschwunden. Zuletzt weisen die Verff. auf weitere Möglichkeiten der spektralphotometrischen Untersuchung von Butter hin, wie z. B. auf den Nachweis von Vitamin A- und Carotinzusatz, Veränderungen des Fettes bei der Käsezubereitung und auf die Analyse von Molke im UV-Bereich.

[1] Milchwissenschaft **13**, 78—86 (1958). Bundesforsch.-Anstalt Milchwirtschaft, Kiel. H. Specker

Die Fettbestimmung in Mayonnaisen untersuchen W. Diemair und M. Müller[1]. Sie vergleichen die Ergebnisse der Methoden von J. Grossfeld[2], H. Suter und H. Hadorn[3] und Gerber[4] mit der Perforatormethode. — *Arbeitsweise.* 10 g Mayonnaise werden in 50 ml Wasser sorgfältig aufgeschlämmt und in das Extraktionsgefäß eines Flüssigkeitsextraktors nach Kutscher und Steudel gegeben. Man spült mit soviel Wasser nach, daß nach dem Einführen des Trichtereinsatzes dessen Glasspirale eben mit Flüssigkeit bedeckt wird. (Bei Verwendung einer Siebplatte an Stelle einer Glasspirale soll die wäßrige Schicht etwa 6 cm an den Überlauf heranreichen.) Man spült das vorher benutzte Becherglas noch mehrmals mit Äther aus, schließt die Apparatur und füllt durch den Kühler den Siedekolben halb mit Äther. Nach 6stündiger Extraktion wird die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und unter 4 maligem Nachwaschen mit je 20 ml Äther in einen bei 105° C getrockneten und gewogenen Erlenmeyerkolben von 200—300 ml Inhalt filtriert. Man dampft schonend ein und trocknet unter gelegentlichem sorgfältigen Ausblasen bis zur Gewichtskonstanz. Die wäßrige Phase der Extraktion kann zur Chloridbestimmung benutzt werden. — Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in einer Tabelle wiedergegeben. Mit der Perforatormethode erhält man die niedrigsten Werte, die höchsten nach Suter-Hadorn.

[1] Mitt.-Blatt GDCh-Fachgr. Lebensmittelchemie u. gerichtl. Chemie **12**, 25—28 (1958). Inst. Lebensmittelchemie, Univ. Frankfurt a. M. — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **49**, 287 (1925); vgl. diese Z. **71** 136 (1927). — [3] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **47**, 205 (1956); vgl. diese Z. **156**, 372 (1957). — [4] Gerber, N., u. M. M. Craadijk: Milchzeitung **27**, 273 (1898).

Margot Zimmermann

Ein Untersuchungsverfahren zur Bestimmung des Farbstoffgehaltes in Paprikamahlgut entwickelt L. Benedek[1]. Die Farbe des Paprikamahlguts wird vom Feuchtigkeitsgehalt und vom Samenölgehalt bis zu einem gewissen Grade günstig, durch unsachgemäßes Trocknen in jedem Fall ungünstig beeinflußt. Der Verf. geht nun davon aus, daß die Küchentechnik und die Konservenindustrie nicht die Farbe an sich, sondern das Färbungsvermögen eines einwandfreien Mahlguts nutzbar machen wollen. Er schlägt daher ein einfaches, photometrisches Schnellverfahren zur gleichzeitigen Messung der Farbintensität sämtlicher Farbstoffe des Gewürzpaprikas vor. Dafür werden genau 0.25 g eines 2 Std lang bei 65—70° C getrockneten Mahlgutes in einem dickwandigen Schüttelrohr von etwa 70 ml Fassungsvermögen mit 50 ml Benzol(puriss.) eine halbe Stunde lang geschüttelt. Nach Zentrifugieren werden 5 ml der Lösung mit Benzol auf 50 ml aufgefüllt und die Extinktion mittels Pulfrich-Photometers in einer 1 ml-Küvette bei 500 mμ (Filter S 50) gegen Benzol gemessen. Zur Berechnung des in Capsanthin ausgedrückten Gesamtfarbstoffgehaltes dient eine im Original angegebene Tabelle. Die erhaltenen Werte sind niedriger (Abweichung —9,0 bis —0,4%) als sich durch Summierung aus den einzeln ermittelten Paprikafarbstoffen ergibt. Dies erklärt sich daraus, daß die Absorptionsmaxima der außer dem Capsanthin vorhandenen Farbstoffe, vor allem die der gelben Farbstoffe, die 52—30% des Gesamtfarbstoffgehaltes ausmachen, ziemlich beträchtlich vom Absorptionsmaximum des Capsanthins (500 mμ) abweichen. Dazu kommt, daß die bei der Berechnung zugrundegelegten Extinktionen sich auf die Transverbindung des Capsanthins beziehen und die Cis-Isomeren, die u. U. 20—40% des Gesamtfarbstoffgehaltes ausmachen können, kleinere Extinktionswerte aufweisen, als die entsprechenden Trans-Formen. Praktisch sind diese Unterschiede ohne Bedeutung.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **107**, 228—232 (1958). Südungarländ. Landw. Versuchsanstalt Szeged. Hanna Ritzel

Vitamine. *β-Carotin in Fruchtsäften* bestimmen A. Daghetta und O. Bruss[1] nach Extraktion und chromatographischer Reinigung spektrophotometrisch bei 450 mμ. Es handelt sich um eine Modifikation des von M. E. Wall und E. G. Kelley[2] zur Carotinbestimmung in Pflanzengeweben angegebenen Verfahrens. — *Arbeitsweise.* 50 g Fruchtsaft verdünnt man mit 150—200 ml Wasser, zentrifugiert, verwirft die überstehende klare Flüssigkeit und trocknet die abgesetzte Schicht auf einem Büchner-Trichter durch etwa 1 stündiges Durchsaugen von Luft. Dann versetzt man mit wasserfreiem Natriumsulfat sowie einigen Quarzkörnern und extrahiert die sorgfältig vermahlene Substanz im Soxhlet 1 Std mit 100 ml eines Gemisches von Aceton und Petroläther (30:70). Den Extrakt engt man zur Vertreibung des Acetons bis auf ein kleines Volumen ein, nimmt wieder mit Petroläther auf und wiederholt dies, wobei man zuletzt auf 50 ml auffüllt. 5—10 ml der so erhaltenen Lösung bringt man zur chromatographischen Reinigung auf eine Säule (1,8 × 20 cm), die 8—10 cm hoch mit einer Mischung von Aluminiumoxyd und Celite-Clarcel D.I.C. (1:1) beschickt ist und eluiert mit acetonhaltigem (5%) Petroläther. Das Eluat bringt man auf ein bestimmtes Volumen und mißt die optische Dichte bei 450 mμ (Beckmann D U-Spektrophotometer). Zur Herstellung der Eichkurve verwendet man eine ätherische Lösung von krist. β-Carotin.

[1] Ann. Sperimentaz. agrar. **11**, Suppl., 117—120 (1957). Staz. Speriment. Freddo, Milano (Italien). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **15**, 18 (1943). F. Schärtl

Die N-Bromsuccinimid-Methode zur Vitamin C-Bestimmung nach Barakat u. Mitarb.[1] erweist sich nach A. Schaller und G. Raffay[2] auch bei Fruchtsäften und daraus hergestellten Getränken als brauchbar. In Kombination mit dem Reduk-

tionsverfahren von A. Emmerie und M. van Eekelen[3] können auch Gesamt-Vitamin C-Bestimmungen in Fruchtsäften durchgeführt werden. Bei dunkel- bis schwarzroten Säften wird zur besseren Erkennung des Endpunktes ein Teil der Anthocyanfarbstoffe ausgefällt. Die Bestimmung ist einstweilen nur in sulfitfreien Säften möglich. Eine Eliminierung dieser Störung wird in Aussicht genommen.

[1] Barakat, M. Z., M. F. Abd El-Wahab u. M. M. El-Sadr: Analyt. Chemistry **27**, 536 (1955); vgl. diese Z. **152**, 227 (1956). — [2] Fruchtsaftindustrie **2**, 201—209 (1957). Bundeslehr- u. Versuchsanstalt chem. Ind., Wien. — [3] Biochemic. J. **28**, 1153 (1934); vgl. diese Z. **102**, 152 (1935); — Z. Vitaminforsch. **6**, 150 (1937).

Margot Zimmermann

Die colorimetrische Bestimmung von α-Amylase nach G. Jongh[1] beruht auf der Messung des Abbaus von Erythrodextrin durch das Enzym. Das Verfahren ist für die Bestimmung kleiner Mengen an α-Amylase besser geeignet als die Methode von R. M. Sandstedt, E. Kneen u. M. J. Blish[2]. In Anlehnung an die Arbeitsweise von E. G. Hoskam[3] wird aus Stärke durch Einwirkung von β-Amylase, die frei sein muß von α-Amylase, Erythrodextrin (β-Dextrin) hergestellt. Die Extraktion der α-Amylase aus dem zu untersuchenden *Lebensmittel* wird mit einer verdünnten Salzlösung (1 g Natriumchlorid + 1 g Calciumacetat in 1 Liter) vorgenommen. Die Aktivität wird dann am Abbau des Erythrodextrins, bzw. am Rückgang der violetten Farbe des Jodadditionsproduktes durch Extinktionsmessungen bei 575 mμ verfolgt. — Die einzelnen Schritte dieses Verfahrens werden sehr eingehend besprochen, insbesondere die Beziehungen zwischen Abbaugeschwindigkeit, Amylasekonzentration und Reaktionszeit, außerdem der Einfluß zugleich vorhandener β-Amylase.

[1] Chem. Weekbl. **1957**, 597—602 [Holländisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Zentral-Inst. Nahrungsmittelunters. T.N.O. Utrecht (Holland). — [2] Cereal Chemistry **16**, 712 (1939). — [3] Biochim. biophysica Acta **1**, 419 (1947). L. Acker

---

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Spurenelemente in Fasermaterialien kann man nach O. Teszler und H. A. Rutherford[1] durch Aktivierungsanalyse nachweisen und bestimmen. Hierzu setzt man die Probe während höchstens 500 min einem Neutronenstrom von $1{,}5 \cdot 10^{12}/cm^2$ je Sekunde aus und mißt danach die in den Fasern entwickelte Radioaktivität. Die zur Auswertung benötigten Daten kann man innerhalb 2 Std gewinnen. Auf diesem Wege wurde auf Grund der ausgesandten Betastrahlung in Baumwolle und Reyon Phosphor (^{32}P) nachgewiesen und in Acetatseide die Anwesenheit von Quecksilber (^{203}Hg), Jod (^{126}J) und Barium (^{140}Ba) wahrscheinlich gemacht.

[1] Textile Res. J. **28**, 86 (1958). State College Raleigh, N.C. (USA).

F. Neumann

Spektrochemische Spurenanalyse von Textilfaseraschen. Um bei der Spurenanalyse von Ag, As, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, V und Zn in Textilfasern die erforderliche Nachweisempfindlichkeit zu erreichen, reichern O. G. Koch und G. A. Dedic[1] die Spurenelemente an, indem sie diese aus der Asche, die in diesen Fällen oft zu 90% aus Titan- oder Zirkoniumdioxyd besteht, mit Pyrrolidindithiocarbaminat und Dithizon extrahieren. — *Arbeitsvorschrift.* 10 g Textilfaser werden im Platintiegel bei 450°C verascht. Die Asche wird mit der 5fachen Menge des Aufschlußmittels (3 Teile Natriumcarbonat, 3 Teile Kaliumcarbonat und 4 Teile Borax) aufgeschlossen

und nach dem Abkühlen mit 6 m Salzsäure und Wasser gelöst. Die Lösung wird in einen Schütteltrichter gegeben und mit Tartratlösung (25 g Ammoniumtartrat in 75 ml Wasser) versetzt. Für Proben, die bis zu 60 mg Asche/g Faser ergeben, genügen 15 ml Tartratlösung. Danach stellt man mit 6 m wäßriger Ammoniaklösung auf p_H 3,0 ein, setzt 2 ml Dithiocarbaminatlösung (5 g Ammonium-Pyrrolidindithiocarbaminat in 95 ml Wasser) zu und schüttelt 10 sec. Nach Zugabe von 15 ml Dithizonlösung (0,01 g Dithizon in 100 ml Chloroform) wird 1 min geschüttelt und die Chloroformphase abgetrennt. Dieser Extraktionsvorgang wird drei- oder viermal wiederholt, bis die Chloroformphase grün bleibt. Die Extraktion wird dann noch je ein- bis zweimal beim p_H-Wert 5,0 und nach Zugabe von 15 ml Tartratlösung bei den p_H-Werten 7,0 und 9,0 wiederholt. Aus den gesammelten Chloroformphasen wird das Chloroform zum größten Teil abdestilliert, der Rest wird in einer Quarzschale mit einem Oberflächenverdampfer ganz ausgetrieben, worauf man 4 μl Berylliumlösung zusetzt (2,0756 g $Be(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ als Bezugselement und 1 g KNO_3 als spektrochemischer Puffer in 100 ml Wasser). Die Asche wird dann bei 350° C getrocknet, mit einigen Tropfen Königswasser aufgenommen, auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft und mit 6 m Salzsäure und Wasser auf 40 μl gebracht. Hiervon werden je 20 μl auf eine vorgeheizte Graphitelektrode zur spektrochemischen Analyse aufgetropft. Wenn die Spurengehalte höher liegen, kann das Endvolumen auf mehr als 40 μl eingestellt werden, nachdem auch entsprechend mehr Berylliumlösung verwendet worden ist. Die Nachweisempfindlichkeit im Hochspannungsfunken wird für diese Methode mit etwa 0,01 ppm und die Reproduzierbarkeit mit 10% relativ angegeben. Die Verff. glauben, daß im Bogen die Nachweisempfindlichkeit noch um eine Größenordnung gesteigert werden kann.

[1] Chemist-Analyst **46**, 88—91 (1957). Neunkircher Eisenwerk AG, Neunkirchen/Saar. F. Rosendahl

Die Carbonylgruppen in abgebauter Cellulose ermittelt J. Cyrot[1] durch Oximierung unter Bedingungen, welche weiteren Abbau (und dadurch Bildung neuer Carbonylgruppen) vermeiden, Kjeldahl-Aufschluß des Reaktionsproduktes und colorimetrische Bestimmung des hierbei aus den HON-Gruppen entstandenen Ammoniaks mit Neßlers Reagens. — *Arbeitsweise.* Man oximiert 1 g Cellulose in 100 ml einer mit Natriumacetat auf einen pH-Wert von 6,8 gepufferten wäßrigen 0,5 n Hydroxylaminhydrochloridlösung während 18 Std bei 30° C, wäscht mit Wasser aus und trocknet bei mittlerer Temperatur. Von dem Reaktionsprodukt mineralisiert man 0,5 g mit 15 ml konz. Schwefelsäure nach V. W. Grunbaum, F. L. Schaffer und P. L. Kirk[2] in einem zugeschmolzenen Rohr, indem man in 30 min auf 460° $\pm$ 5° C erhitzt und 2—3 Std auf dieser Temperatur hält. Nach dem Abkühlen und Öffnen spült man in einen 200 ml-Destillierkolben über, fügt 50 ml 30%ige Natronlauge dazu und destilliert etwa 80 ml in einen 100 ml-Meßkolben hinein. Das Destillat versetzt man mit 5 ml Neßlers Reagens (45,4 g Quecksilberjodid, 34,9 g Kaliumjodid und 112 g Kaliumhydroxyd im Liter), verdünnt auf 100 ml und mißt nach 4—5 min die Absorption bei 430 mμ. Da das Beersche Gesetz nicht erfüllt ist, stellt man sich mit bekannten Ammoniakmengen eine Eichkurve her. Durch passende Verdünnung sollte man versuchen, in den empfindlichsten Meßbereich zwischen 0,1 und 0,3 mg NH_3/100 ml zu gelangen. — Wendet man die Methode auf wenig abgebaute Cellulose an, so muß man auch den Stickstoffgehalt des Präparates vor der Oximierung bestimmen und später abziehen. — Mit zunehmendem Oxydationsgrad steigt die Kupferzahl schneller an als der Oximgehalt, wahrscheinlich durch zusätzlichen Abbau bei der Kupferzahlbestimmung.

[1] Chim. analytique **39**, 449—453 (1957). Inst. textile de France (Frankreich). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 1487 (1952); vgl. diese Z. **140**, 297 (1953). F. Neumann

Um die Feuchtigkeit großer Aufmachungseinheiten von Reifen-Reyon zuverlässiger als nach der hauptsächlich für kleine Einheiten brauchbaren BISFA-Vorschrift zu bestimmen, schlägt E. Husung[1] vor, die ganze Aufmachungseinheit unter genauer Messung der Fadenlänge umzuspulen, am Anfang und am Ende sowie dazwischen nach jedem Knoten 9 m lange Stücke herauszuschneiden, diese zu trocknen, zu wägen und danach das Trockengewicht der Einheit zu berechnen. Bei einer Kontrolle dieses Verfahrens durch Trocknung des gesamten Gespinstes betrug die größte Abweichung nur 0,3%. — Ein weiterer Vorteil der neuen Methode besteht darin, daß man das umgespulte Gespinst der Verarbeitung wieder zuführen kann.

[1] Melliand Textilber. **39**, 237—238 (1958). Verein. Glanzstoff-Fabr., Oberbruch. F. Neumann

Eine Makro-Parr-Bombe zur Bestimmung von Schwefel in Reyongarn beschreiben M. J. Maurice und J. W. Y. Heynis[1]. Die Bombe, die im Original abgebildet ist, ist verschraubbar. Als Dichtung dient ein Aluminiumring. Um einen Angriff durch die alkalische Schmelze zu vermeiden, ist die Bombe aus Chromnickelstahl angefertigt und mit Nickel überzogen. Zur Bestimmung von Schwefel in Garn werden nacheinander 5 g Natriumperoxyd, die Einwaage an Garn sowie nochmals 5 g Natriumperoxyd in die Bombe gegeben. Hierauf verschraubt man die Bombe, erhitzt 4 min mit kleiner Flamme, kühlt ab, spült den Inhalt in ein Becherglas und bestimmt das gebildete Sulfat.

[1] Mikrochim. Acta **1957**, 658—660. N. V. Onderzoekingsinst. „Research"; Arnhem (Niederlande). G. Kainz

Bestimmung des Schwefelsäureestergehaltes von unstabilisierter Nitrocellulose. P. E. Gagnon, K. F. Keirstead und B. T. Newbold[1] werten an zahlreichen Proben von Baumwoll- und Holzcellulosenitraten verschiedener Nitrierungsgrade nach der Hydrolysiermethode von P. E. Gagnon, K. F. Keirstead und D. Yamasaki[2] durchgeführte Bestimmungen des Schwefelsäureestergehaltes statistisch aus. Durch Hydrolyse wird die Schwefelsäure in 24 Std vollständig abgespalten und kann durch potentiometrische Titration mit 0,01 n Kalilauge erfaßt werden. Die Ergebnisse sind bei hohem Estergehalt (ungefähr 2% H_2SO_4) auf etwa 3% reproduzierbar; mit abnehmendem Estergehalt wird die Reproduzierbarkeit relativ schlechter (10—20% bis 60% bei 0,47% H_2SO_4-Gehalt).

[1] Canad. J. Chem. **36**, 291—295 (1958). Laval Univ., Quebec (Kanada). — [2] Can. J. Technol. **34**, 477 (1957). F. Neumann

Zur Analyse von gebrauchten Acetylierbädern in Baumwollwarenfabriken haben E. M. Buras jr., A. S. Cooper und M. D. Cruz[1] einfache Betriebsmethoden entwickelt. Die zu untersuchenden Lösungen bestehen entweder aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Perchlorsäure oder aus Essigsäure, Wasser und Perchlorsäure. In beiden Gemischen wird die Perchlorsäure durch Titration mit Kaliumhydrogenphthalatlösung in wasserfreier Essigsäure, das Wasser bzw. das Essigsäureanhydrid durch Phasentrennung nach dem Durchschütteln mit flüssigen Kohlenwasserstoffen ermittelt. — *Arbeitsweise. Perchlorsäure.* Um etwa anwesendes Wasser zu beseitigen, kocht man 20 ml (bei mehr als 2,5% Perchlorsäure nur 5 ml) Analysenprobe einige sec mit 50 ml „Verdünnungslösung" (Essigsäureanhydrid-Eisessig [1 + 4]), kühlt ab, gibt 3—5 Tropfen p-Naphtholbenzein-Indicator (0,1 g in 30 ml Eisessig) hinzu und titriert mit einer Lösung von 22,06 g/l Kaliumhydrogenphthalat in Eisessig bis zum Umschlag von Grün nach Hellbraun. Bei dieser Konzentration der Maßlösung ist ihr ml-Verbrauch geteilt durch die angewandte

ml-Menge der Analysenprobe gleich dem Gehalt an Perchlorsäure in Gewichtsprozenten. — *Wasser.* In einem 1 l-Scheidetrichter, welcher unten in eine 20 ml-Bürette ausläuft, schüttelt man 50 ml Analysenprobe 1 min mit 750 ml eines an sich beliebigen Kohlenwasserstoffgemisches [es genügt ein technisches Mineralölgemisch von Paraffinen, Olefinen, Naphthenen und Aromaten, z. B. Varsol 1,2 oder B (Esso Standard Oil Co.)], läßt 10 min die Phasen sich trennen und liest das Volumen der unteren, im Bürettenteil gesammelten, vorwiegend wäßrigen Schicht ab. Zur Auswertung stellt man Eichkurven von Essigsäure mit bekannten Wasser- bei verschiedenen Perchlorsäuregehalten (z. B. 0,1 und 10% $HClO_4$) auf. — *Essigsäureanhydrid. a) Gehalt unter* 56%. Man kocht 45 ml Analysenprobe mit 5 ml Wasser auf, läßt 30 sec stehen, kühlt ab und bestimmt wie zuvor den zur Zersetzung des Anhydrids nicht verbrauchten Wasserüberschuß. Zur Auswertung fertigt man Eichkurven mit abgestuften Anhydridmengen an. — *b) Anhydridgehalt über* 33%. Man titriert 100 ml Analysenprobe bis zur bleibenden Trübung mit Kohlenwasserstoffgemisch. Geringe Abweichungen von der Eichtemperatur sind auf das Ergebnis ohne nennenswerten Einfluß.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 104—107 (1958). Southern Regional Res. Lab., New Orleans, La. (USA). F. Neumann

Den Dialdehydgehalt von perjodatoxydierter Stärke bestimmen C. S. Wise und C. L. Mehltretter[1], indem sie das p-Nitrophenylhydrazon der Oxystärke aus wäßriger Lösung fällen, in Äthanol lösen und die Lichtabsorption der erhaltenen Gelbfärbung bei 445 mμ messen. Hierdurch wird die Behandlung mit äthanolischer NaOH-Lösung vermieden und die Genauigkeit des alten Verfahrens von C. Neuberg und E. Strauss[2] verbessert. Fremdstoffe, welche unlösliche p-Phenylhydrazone bilden können, stören die Methode. — Bei Bestimmungen von 0,1, 1,0 und 3% Oxystärke betragen die Standardabweichungen 0,0019%, 0,030% bzw. 0,089%. — *Ausführung. Oxystärken mit weniger als einer Dialdehyd-Einheit auf 100 wiederholende Einheiten* (repeating units). Man wägt Stärkeproben ein, die etwa 0,25 mg 100%iger Oxystärke entsprechen, z. B. 250 mg 0,1%ige Oxystärke, erhitzt nach Zugabe von 20 ml H_2O 30 min im Dampfbad unter gelegentlichem Umrühren, versetzt mit 1,5 ml einer Lösung von 250 mg p-Nitrophenylhydrazin in 15 ml Eisessig und setzt das Erhitzen unter gelegentlichem Rühren 60 min fort. Nach dem Kühlen wird unter Zusatz von 0,4 g Celite-Filterhilfe auf einer Glasfritte abgesaugt und der rote Niederschlag mit zwei 5 ml-Portionen 7%iger Essigsäure und zwei 5 ml-Portionen Wasser gewaschen. Hierauf löst man den Niederschlag vom Filter mit heißem 95%igem Äthanol, füllt die alkoholische Lösung im Meßkolben mit Äthanol auf 250 ml auf und mißt bei 445 mμ gegen eine Blindlösung, die durch gleiche Behandlung einer Probe nichtoxydierter Stärke erhalten wird. Die Blindlösung ist etwa 3 Tage haltbar. — *Oxystärken mit mehr als einer Dialdehyd-Einheit je 100 wiederholende Einheiten.* Man wägt eine Probe entsprechend 5 mg 100%iger Oxystärke ein. Um hochoxydierte Stärke mit etwa 80—100 Dialdehyd-Einheiten aufzulösen, werden 62—50 mg in einem 200 ml-Meßkolben mit 180 ml Wasser unter gelegentlichem Rühren 2—3 Std in einem Dampfbad bei 90—100° C erhitzt. Nach dem Kühlen und Auffüllen wird ein aliquoter Teil von 20 ml entnommen, entsprechend etwa 5 mg 100%iger Oxystärke. Dann wird verfahren wie zuvor beschrieben, jedoch werden 1,5 ml oder 3,0 ml einer Lösung von 0,50 g p-Nitrophenylhydrazin in 15 ml Eisessig zugefügt, und zur Messung wird die alkoholische Lösung auf das zwanzigfache verdünnt. Für hohe Genauigkeitsansprüche vergleicht man mit einer Standardlösung bekannten Oxystärkegehaltes, der in der Nähe des zu bestimmenden liegen soll.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 174—175 (1958). Dep. Agric. Peoria, Ill. (USA). — [2] Arch. Biochem. **7**, 211 (1945). R. Fresenius